Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Die Geschwindigkeit der Addition von Brom an Allozimtsäure im Dunkeln und im Licht.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomerie der Zimtsäuren.

☆

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
bei der Philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

☆

Vorgelegt von
Kurt Pukall.

Promotion: 1. Oktober 1927.
Breslau 1927.

„... und ehe einst die Welt aufhören wird,
wird wunderbarlich wahr werden, was jetzt
noch als unmöglich gilt, als unerhofflich,
unglaublich und verzweifelt. "

Theophrastus Paracelsus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Berichterstatter: Prof. Dr. Jul. Meyer.
Examen rigorosum 15. 6. 1927.

Die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bildet bekanntlich eine leicht angreifbare Stelle im Molekül. Zu den sich hieraus ergebenden eigentümlichen Reaktionen gehört in erster Linie das lebhafte Bestreben, durch Anlagerung von Brom die doppelte Bindung zu lösen.

Bei einer Prüfung der bekannten Verbindungen der Aethylenreihe zeigen sich jedoch hierbei quantitative Verschiedenheiten, denn die größere Anzahl der Verbindungen dieser Klasse nimmt Brom sehr schnell auf, ein anderer Teil reagiert aber sehr langsam oder nur in der Wärme, einige schließlich lagern trotz der Doppelbindung im Dunkeln kein Brom an. In diesem Falle kann die Anlagerung mit Licht, welches auch bei den übrigen Bromierungen beschleunigend wirkt, erzwungen werden.

Da hiermit erwiesen ist, daß durch verschiedene Atome und Atomgruppen, welche eine Aethylenbindung einschließen, deren Reaktionsfähigkeit weitgehend beeinflußt wird, so hat man in der Messung der Anlagerungsgeschwindigkeit einen empfindlichen Anzeiger für irgendwelche Veränderungen im Molekül.

Ein sehr geeigneter Arbeitsstoff zur Prüfung dieser Frage ist die trans-Zimtsäure vom Fp. 133 °, deren cis-Form, die Allozimtsäure, in drei verschiedenen Formen bekannt ist. Diese, vom Fp. 68 °, 58 ° und 42 °, können beliebig ineinander umgewandelt werden. Alle bisher angewendeten Methoden erwiesen sich als nicht fein genug, um zweifelsfrei zu entscheiden, ob die drei cis-Zimtsäuren drei chemisch verschiedene, isomere Verbindungen sind, oder ob sie als drei polymorphe Erscheinungsformen einer einzigen chemischen Verbindung $C_9 H_8 O_2$ zu deuten sind.

Das in der vorliegenden Arbeit zu behandelnde Problem lautet demnach:

1. Es ist festzustellen, ob durch die Isomerie der Zimtsäure mit der Allo-Zimtsäure unter gleichen Versuchsbedingungen eine Verschiedenheit in der Anlagerungsgeschwindigkeit von Brom bewirkt wird.
2. Da die Bromierungsgeschwindigkeit durch Licht beeinflußt wird, muß die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl im Dunkeln als auch bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge erfolgen.
3. Für den Fall, daß die Isomerie eine deutliche Veränderung der Anlagerungsgeschwindigkeit bewirkt, soll versucht werden, aufzuklären, ob die drei Allo-Zimtsäuren in Lösung drei isomere Formen oder nur eine einzige darstellen.

Allgemeiner Teil.

1. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit als Meßverfahren.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Erscheinung, die zwar meistens leicht meßbar ist, die aber von sehr vielen, häufig unberechenbaren Faktoren abhängt, zu denen die Veränderungen gehören, welche durch strahlende Energie in einem System hervorgerufen werden. Dies ist besonders bei den Bromierungen der Fall; zweifellos hängt diese Erscheinung mit dem starken Lichtabsorptionsvermögen des Broms zusammen. Auf diese lichtabsorbierende Eigenschaft des Broms und des Jods ist wahrscheinlich auch die stark katalysierende Wirkung bei gewissen organischen Reaktionen zurückzuführen. Bei der Bromanlagerung an Aethylenbindungen im besonderen wirken aber außerdem noch die der Aethylenbindung benachbarten Gruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamend oder beschleunigend ein. Dieser Einfluß äußert sich darin, daß der „Reaktionswert" der Aethylenbindung dem Brom gegenüber durch Vertausch oder Ersatz der Radikale R_1 R_2 R_3 R_4 in dem System

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$$

weitgehend verändert wird. Der Begriff „Reaktionswert" soll besagen, daß man hier mit der Vorstellung von „Affinität" oder „Reaktionsgeschwindigkeit" den tatsächlich bestehenden Verhältnissen kaum gerecht werden kann. Man darf auf Grund der im folgenden anzugebenden Beispiele Plotnikow beipflichten, wenn er sagt: „Diese Reaktionsklasse (Aethylenreihe) stellt ein photochemisches Gleichgewicht im weitesten Sinne des Wortes dar, indem es durch die Individualität der anhängenden Radikale, Temperatur, Konzentration der Reaktionskomponenten, der Lichtintensität usw. bedingt wird" [1]), wozu ich noch die Lösungsmittel erwähnen möchte, da diese mit den gelösten Stoffen wahrscheinlich Großmolekeln bilden, also anscheinend ein völlig neues System darstellen [2]). Denn abgesehen davon, daß jede Addition von Brom lichtempfindlich sein muß, da Brom photoaktiv ist, können auch die eine Doppelbindung einschließenden Radikale ihrerseits photoaktive Gruppen oder Atome enthalten, die den Einfluß des Radikals auf die Doppelbindung hemmen oder verstärken. Aus diesem Grunde scheint mir der Begriff „Reaktionswert" der Doppelbindung mehr zu sagen als ein anderer.

Ganz allgemein gesprochen stellen sich die Verhältnisse wie folgt dar:

---

[1]) Plotnikow: Allgem. Photochemie (1920), S. 248.

[2]) Walte: Kraft und Energie (1926), S. 41.

Aethylen, der Grundstoff dieser Verbindungsreihe, reagiert bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich mit Brom. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erst bei — 100° meßbar [3]). Der Ersatz der vier Wasserstoffatome des Aethylens durch andere Atome oder Gruppen führt stufenweise zu vielen Stoffen, die nur im Licht ein Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoff und Dibromid zu bilden vermögen, dann endlich auch zu Stoffen, die anscheinend kein Brom mehr annehmen. H. Bauer, H. Moser u. a. fanden hierfür die Beziehung, daß der Ersatz von einem R durch Phenyl am wenigsten abschwächend auf die Anlagerungsgeschwindigkeit wirkt; stärker hemmend wirkt COOR ⟶ Br. ⟶ Cl und am stärksten CN [4]). Es geht hieraus hervor, daß der Einfluß der Radikale ein doppelter sein kann. Es kann erstens durch sie die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt werden, zweitens aber auch der Reaktionswert der Doppelbindung, d. h. es kann das Licht-Dunkelgleichgewicht verändert werden.

Nach diesem Hinweis soll eine Zusammenstellung der Stoffe der Aethylenreihe gegeben werden, die auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit Brom, sowie auf ihr Bromadditionsvermögen hin untersucht worden sind. Diese Zusammenfassung geschieht in Tabellenform, weil nur so das vorliegende Material übersichtlich geordnet werden kann. Die Tabelle faßt eine Reihe neuerer und älterer Angaben zusammen. Einige neueste Arbeiten, deren Arbeitsziel nicht mit dem vorliegenden übereinstimmt, wurden nicht in die Aufzählung hereingenommen. Z. B. die in polarisiertem, zirkularpolarisiertem und planpolarisiertem, sowie in gewöhnlichem Lichte durchgeführten Untersuchungen von Gosh und Purkayestha, die sich auf Zimtsäure und Stilben erstrecken [5]). Hierzu die Tabellen Seite 4, 5, 6 und 7.

Die Zusammenstellung zeigt unter vielen anderen besonders deutlich: daß durch Veränderung der Radikale 1 bis 4 der Reaktionswert der Doppelbindung weitgehend beeinflußt wird.

Soll aber aus der Messung der Anlagerungsgeschwindigkeit eine Arbeitsmethode zur Feststellung feiner Veränderungen innerhalb der Konstitution eines Moleküls gemacht werden, so muß festgestellt werden, wie hoch die Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Sehr wesentlich ist der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion. Dieser Einfluß ist gesetzmäßig und wird durch die R.G.T.-Regel angenähert wiedergegeben.

Von Wichtigkeit ist dann besonders der Einfluß des Lösungsmittels und dessen Reinheit, da Lösungsmittel und gelöste Stoffe

---

[3]) Plotnikow: Z. phys. Chemie **53** (1905), S. 605.

[4]) H. Bauer u. H. Moser, B. **40** (1907), S. 918. H. Bauer. Z. El. Ch. 12, (1906), S. 788; B. **37** (1904), S. 3317. Journ. prakt. Chemie **72**, (1905),, (180), S. 201.

[5]) Quart. Ind. Chem. Soc. 2 (1925), S. 261/76.

Lfd. Nr.	Verbindung	t	Lösungsmittel	Formel	R_1	R_2	R_3	R_4	Beobachtungszeit Sek.	Min.	Stunde	K	Gew. Zu- oder Abnahme in Prozent	Bemerkungen	Literatur
1.	Äthylen	-103		$H_2C=CH_2$	+ H	+ H	+ H	+ H	120 180			0,0157 0,0190		D Dibromid. Beständig trotz bei gew. Temp. wegen Flüchtigkeit.	Plotnikow. Z. phys. Ch. 53, 685 / 1905
2.	Fumarsäure	11,6		$HOOC-CH=CH-COOH$	+ H	−COOH	−COOH	+ H		35 132		0,0006 0,0227		D Messung im Tagestlicht. Reaktionsprodukt Dibromid.	Reicher. ramt. Hoff. Stud. 5. Thermochem. Suppl. H. 181. Dibromid Reaktion. Dünmil (1886) 109
3.	Methylfumarsäure			$HOOC-CH=C(CH_3)-COOH$	+ H	−COOH	−COOH	+ CH_3						D Dibromid.	Fittig. Ann. 304. 151
4.	Dimethylfumarsäure			$CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$	+ CH_3	−COOH	−COOH	+ CH_3						L Dibromid, nicht beständig	Fittig. Ann. 304. 151
5.	Maleinsäure			$HOOC-CH=CH-COOH$	−COOH	−COOH	+ H	+ H						D Dibromid.	Fecske. Ann. Suppl. 6. 131
6.	Crotonsäure	20-115		$HOOC-CH=C(CH_3)-H$	−COOH	+ H	+ CH_3	+ H			184	$6,76 \cdot 10^{-5}$ mol.		D Dibromid. Störner Ann. 193. 256	Sudborough u. Thomas Journ. Chem. Soc. 93. 1460. (1908)
6a	Crotonsäure	0		$HOOC-CH=C(CH_3)-H$	−COOH	+ H	+ CH_3	+ H	30			bei Dunkelheit Lichtwirkt hindert		D Dibromid. Reaktion nach 30 Sek. beendet	Barret u. Lapworth. Proc. Chem. Soc. 23. 1819. (1907)
7.	Isocrotonsäure			$HOOC-C(CH_3)=CH-H$	−COOH	+ H	+ H	+ CH_3						Dibromid.	Hofer. Z. anorg. Chem. 35. 378
8.	Angelikasäure	20-45		$CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$	+ CH_3	−COOH	+ CH_3	+ H			145	$1,9 \cdot 10^{-4}$ mol.		Dibromid.	Sudborough u. Thomas. Journ. Chem. Soc. 93. 1456 (1908)
9.	Tiglinsäure	15-45		$CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$	+ CH_3	−COOH	+ H	+ CH_3			168	$9,9 \cdot 10^{-5}$ mol.		D Dibromid. Wislicenus Ann. 246 9.	Sudborough u. Thomas Journ. Chem. Soc. 93. 1460. 1908
10.	Akrylsäure			$CH_2=CH-COOH$	−COOH	+ H	+ H	+ H						D Dibromid.	Caspari u. Tollens. Ann. 167. 256
11.	β Dimethylakrylsäure	40-45		$CH_3-C(CH_3)=CH-COOH$	−COOH	+ H	+ CH_3	+ CH_3			6	$7,0$ $2,3 \cdot 10^{-1}$ mol.		D Dibromid. Kripff. Ann. 246. 256	Sudborough u. Thomas. Journ. Chem. Soc. 93. 1460. (1908)
12.	Trimethylakrylsäure	20-45		$CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-COOH$	−COOH	+ CH_3	+ CH_3	+ CH_3			8,5	$2,2 \cdot 10^{-1}$ mol.		D Dibromid. Perkin. Soc. Chem. 45. 1890	Dto.
13.	Hydrosorbinsäure	20-45		$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$	+ H	+ CH_2-CH_2	CH_2-COOH	+ H	60 20			$3,3$ $3,9 \cdot 10^{-2}$ mol.		D	Dto.
14.	Sorbinsäure	17-45		$CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$		$CH_3-CH=CH$	$CH=CH-COOH$		66			$6,8$ $7,1 \cdot 10^{-2}$ mol.		D	Dto.
15.	d Phenyl Δα pentensäure	0-45		$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	−COOH	+ H	+ H	$CH_2-CH(NH_2)-C_6H_5$				$4,16 \cdot 10^{-3}$		L	Dto.
16.	d Phenyl Δβ pentensäure	15-45		$C_6H_5-CH=CH-CH(NH_2)-CH_2-COOH$	CH_2-COOH	+ H	+ H	$CH(NH_2)-CH_2-C_6H_5$			0,5 0,5	$3,7$ $2,2 \cdot 10^{-1}$ mol.			Dto.
17.	d Phenyl Δγ pentensäure	15-45		$C_6H_5-CH=CH-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$	CH_2-CH_2-COOH	+ H	+ H	C_6H_5	60 37			$12,3$ $6,3$ mol.			Dto.
18.	Äthentetrakarbonsäure			$(HOOC)_2C=C(COOH)_2$	−COOH	−COOH	−COOH	−COOH						L Addiert nicht	Konrad u. Guthzeit. Ann. 274. 77
19.	α Bromakrylsäure			$CH_2=C(Br)-COOH$	−COOH	− Br	+ H	+ H						D Dibromid	Tollens. Ann. 191. 241
20.	β Bromakrylsäure			$CHBr=CH-COOH$	−COOH	+ H	+ H	− Br						D Dibromid	Wallach. Ann. 193. 54
21.	α-β Dibromakrylsäure			$CHBr=CBr-COOH$	−COOH	+ Br	+ H	− Br						Addiert in der Wärme	Maselliner. No. 3. 104
22.	Tribromakrylsäure			$CBr_2=CBr-COOH$	−COOH	− Br	− Br	− Br						L Addiert nicht	Maselliner u. Zurita. No. 2. 108
23.	Dibrommetrotonsäure			$CH_3-CBr=CBr-COOH$	−COOH	− Br	+ CH_3	− Br						L Addiert nicht	Pinner. B. 16. 1081. (1883)
24.	Brommaleinsäure			$HOOC-CBr=CH-COOH$	−COOH	−COOH	+ H	− Br						Addiert	Anschütz. B. 19. 2336. (1886) Peters. Ann. 257. 49
25.	Dibromfumarsäure			$HOOC-CBr=CBr-COOH$	− Br	−COOH	−COOH	− Br						Addiert nicht	Penn. No. 9. 449
26.	Brommesaconsäure			$CH_3-C(COOH)=CBr-COOH$										L Addiert nicht	Konrad u. Guthzeit. Ann. 274. 77
27.	Tetrachloräthylen			$Cl_2C=CCl_2$	− Cl	− Cl	− Cl	− Cl						L Addiert nicht	Bauer. Journ. prakt. Ch. 72. (1906) 81

Lfd. Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Formel	R_1	R_2	R_3	R_4	Beobachtungsergebnisse: See	Rk	Fluorescenz	R	Ausbeute in Proz	Bemerkungen	Literatur
28	Methylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$+CH_3$		1 13			92,8 % 93,8 %	D	Reich van Wijk Waelle Helv. chim. Acta 8, 649 (25)
29	Äthylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH_2-CH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$+C_2H_5$		1 13			13,0 % 13,6 %		Dto.
30	Dimethylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+CH_3$	$+CH_3$		1 13			95,0 % 95,5 %		Dto.
31	Isopropylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$+CH(CH_3)_2$		1 13			34,5 % 35,9 %		Dto.
32	Isobutylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH_2-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$+CH_2-CH(CH_3)_2$		1 13			90,7 % 94,2 %		Dto.
33	Methylbutylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+CH_3$	$+CH(CH_3)-CH_2-CH_3$		1 13			90,0 % 93,2 %		Dto.
34	Hexylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$+CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$		1			84,2 %		Dto.
35	Cyclohexylstyrol		$C_6H_5-C(=CH_2)-CH$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$+CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		1 13			92,1 % 88,2 %		Dto.
36	Benzylidencyclohexan		$C_6H_5-CH=C$	$-C_6H_5$	$+H$	$+CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$			1 13			45,5 % 100 %		Dto.
37	Stilben		$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$-C_6H_5$		13			68,2 %	D	Addiert Limpricht u. Schwanert A. 145, 336	Reich van Wijk Waelle Helv. chim. Acta 8, 649 (25)
38	Stilben	CH Cl	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$-C_6H_5$		5 10+10		0,002 40 0,000 317				H. Bauer u. Moser B. 42, 918 (1909)
39	Stilben	CS_2	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$-C_6H_5$				0,127 0,141 schwankend				Dto.
40	Methylstilben	CH Cl	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_4-CH_3$	$-C_6H_5$	$+CH_3$	$+H$	$-C_6H_5$		130 1800		0,013 15 0,0 184		D	Addiert Hell u. Pfleger B. 37, 458 + 3948	Dto.
41	Methylstilben	CS_2	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_4-CH_3$	$-C_6H_5$	$+CH_3$	$+H$	$-C_6H_5$		7-45 7164		Stimmt nicht 0,001 Mittel				Dto.
42	o-Methoxystilben		$C_6H_5-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$o-OCH_3$		13			78,8 %			Reich van Wijk Waelle Helv. chim. Acta 8, 649 (25)
43	p-Methoxystilben		$C_6H_5-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$p-OCH_3$		13			76,3 %			Dto.
44	Chlorstyrol		$C_6H_5-CH=CH-Cl$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$-Cl$		13			64,2 %			Dto.
45	Bromstyrol		$C_6H_5-CH=CH-Br$	$-C_6H_5$	$+H$	$+H$	$-Br$		13			66,1 %			Dto.
46	Bromstilben		$C_6H_5-CBr=CH-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-Br$	$+H$	$-C_6H_5$						D	Addiert	Limpricht u. Schwanert A. 145, 341
47	Dibromstilben		$C_6H_5-CBr=CBr-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-Br$	$-Br$	$-C_6H_5$						J	Addiert im Dunkel nicht	
48	Dichlorstilben		$C_6H_5-CCl=CCl-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-Cl$	$-Cl$	$-C_6H_5$						J	Addiert im Licht	Liebermann B. 13, 1874 (1878)
49	Diphenylpropan		$C_6H_5-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_3$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$+H$	$+CH_3$							Addiert.	aus H. Bauer u. H. Moser B. 42, 918 (1909)
50	Diphenylmethylpropan		$C_6H_5-CH(C_6H_5)-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$+CH_3$	$+CH_3$							Addiert.	
51	Diphenylbromäthan		$C_6H_5-CH(C_6H_5)-CH_2-Br$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$+H$	$+Br$						J	Addiert nicht	Happ B. 37, 4411 (1904)
52	Diphenylbrompropan		$C_6H_5-CH(C_6H_5)-CBr(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-Br$	$+CH_3$						J	Addiert nicht	H. H. = Bauer B. 42, 920 (1909)
53	Tetraphenyläthan		$C_6H_5-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$							Addiert nicht. Dibrom-Tolan braun zu 243° Perlmutterglanz	Biltz, Ann. 296, 330
54	Benzalmalonsäure		$C_6H_5-CH=C(COOH)-COOH$	$-C_6H_5$	$+H$	$-COOH$	$-COOH$						J	Addiert im Licht. Eisessig schlecht.	H. Bauer u. H. Moser aus Phthalsäure und Malonsäure B. 42, 920 (1909)
55	Benzylidenmalonsäure	H_2O	$C_6H_5-CH=C(COOH)-COOH$	$-C_6H_5$	$+H$	$-COOH$	$-COOH$	30			Bei schnell. Arbeit 0,1356 mittel 0,1360		J Trans		Barnett u. Lapworth Proc. Chem. Soc. 23, 13/14 (1907)
56	m-Nitrobenzalmalonester		$C_6H_4(NO_2)-CH=C(COOH)-COOH$	$-C_6H_4NO_2$	$+H$	$-COOH$	$-COOH$						D/J	Dunkelgrünfärbung, resp. im Licht Verharzen wird	H. Bauer, Ann. 296, 296 (1897) H. Bauer u. Moser B. 42, 918 (1909)

Nr.	Verbindung	F.	Lösungsmittel	Formel	R_1	R_2	R_3	R_4	Beobachtungszeit Sec.	Min.	Stund.	K	Genaue Zusammensetzung im Prof.	Lösungsmittel	Bemerkungen	Literatur
57	α-Cyan-m-Nitrozimtsäureester			$C_6H_4(NO_2)_H > C{=}C < {}^{COOR}_{CN}$	C_6H_4 NO_2	+ H	-COOR	-CN								
58	Zimtsäurenitril			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{CN}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-CN		13			4,8%			Reich. von Wijk. Woelle Helv. chim. Acta 4. 134/41
59	Zimtsäure			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-COOH		13			38,8%			Dto.
60	Zimtsäuremethylester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOCH_3}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	$-COOCH_3$		13			62,3%			Dto.
61	Zimtsäurephenylester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOC_6H_5}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	$-COOC_6H_5$		13			52,7%			Dto.
62	Bromzimtsäure			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{Br}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	-Br	-COOH			72		0,8%			Dto.
63	Phenylzimtsäure			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{C_6H_5}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	$-C_6H_5$	-COOH			72		10,3%			Dto.
64	Phenylzimtsäuremethylester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{C_6H_5}_{COOCH_3}$	$-C_6H_5$	+ H	$-C_6H_5$	$-COOCH_3$			72		18,4%			Dto.
65	Phenylzimtsäurephenylester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{C_6H_5}_{COOC_6H_5}$	$-C_6H_5$	+ H	$-C_6H_5$	$-COOC_6H_5$			72		12,2%			Dto.
66	α-Phenylzimtsäurenitril			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{CN}_{C_6H_5}$	$-C_6H_5$	+ H	-CN	$-C_6H_5$				0,02 n2			Addiert leicht. Meyer u. Frost. Ann. 380 152	H. Bauer u. Moser B 40. 918. (1907)
67	α-Cyanzimtsäureester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{CN}_{COOR}$	$-C_6H_5$	+ H	-CN	-COOR							Addiert nicht.	Meyer u. Frost. Ann. 380 152
68	α-Phenyl-m-Nitrozimtsäurenitril			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{C_6H_4}_{CN}$ NO_2	C_6H_4 NO_2	+ H	$-C_6H_5$	-CN					ca. addiert. Interessieren als γ.		D/L Addiert. Gleichgewicht. Nebenprodukte K Bauer u. Wolff	Meyer u. Frost. Ann. 380 152
69	α-Phenylzimtsäurenitril			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{C_6H_5}_{CN}$	$-C_6H_5$	+ H	$-C_6H_5$	-CN							D/L Addiert. Gleichgewicht. Dibromid zerfällt.	H. Bauer u. H. Moser. Gemisch v. Meso- u. Racem. Dibr. Prod. 21 Proz. racem. (Mp. 148-151°) u. 79 Proz. meso (Mp. 206°)
70	α-Nitro-α-Phenylzimtsäurenitril			$C^{NO_2}_{H} > C{=}C < {}^{C_6H_5}_{CN}$	$-C_6H_5$ NO_2	+ H	$-C_6H_5$	-CN				0,01152			D/L Dunkelgelbgefärbt nicht, darum L vorzuziehen	H. Bauer u. H. Moser B 40. 918. (1907)
71	α u. 1-Phenyl-m-Nitroprimäre Salicylnitril			$NO_2{}_H > C{=}C < {}^{C_6H_4}_{CN}$	$-C_6H_4NO_2$ $-C_6H_4NO_2$	+ H + H	$-C_6H_5$ + H	-CN -CN							L Addiert im D. nicht. L. Gleichgewicht	H. Bauer u. Moser aus Pernitro. Mp. Nebenprod. 192-210
72	Cyan-α-Nitroprimäre Zimtsäure			$NO_2{}_H > C{=}C < {}^{CN}_{COOH}$	$C_6H_4NO_2$	+ H	-CN	-COOH							L Gleichgewicht	H. Bauer u. H. Moser B 40. 918. (1907)
73	Cyanzimtsäureester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{CN}_{COOR}$	$-C_6H_5$	+ H	-CN	-COOR							L Gleichgewicht	H. Bauer u. H. Moser B 40. 918. (1907)
74	Nitrozimtsäure			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{NO_2}_{COOR}$	$-C_6H_5$	+ H	$-NO_2$	-COOR							L Gleichgewicht	
75	Zimtsäure	25	HNO_3	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-COOH			21	$0,85 \cdot 10^{-2}$			Addiert Messung im Halbdunkel	Herz u. Mylius B 31. 1216 bis 20 (1898)
76	Zimtsäure	25	C_6H_6	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-COOH				3-4 Tropfen n/10 in ca. 25 cc.				Mylius Diss. Breslau 1901
77	Zimtsäure	25	CS_2	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-COOH				ca. 100 n. 1/2 Liter als Vorrat in Kolben mischen				
78	Zimtsäure	25	H_2O	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-COOH	30					Wasser L		E. Barcelt u. Lapworth Proc. Chem. Soc. 23. 305 (1907)
79	α-Monobromzimtsäure		H_2O	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{Br}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	-Br	-COOH	30			"		Wasser L		- " -
80	Zimtsäure	25	CCl_4	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOH}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	-COOH				$4,33 \cdot 10^{-5}$			Messung im Tageslicht Dunkelgefäß geben geringere Werte	Sudborough u. Thomas Proc. Chem. Soc. 23. 224 (1907)
81	Zimtsäureäthyl		CH_4	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOC_2H_5}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	$-COOC_2H_5$				6,40 0289				Brunner u. Fischler Z. Elektrochemie 20. 1914
82	"		$C^{gasf.}_{H_4}$	$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOC_2H_5}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	$-COOC_2H_5$				0,020				Dto.
83	Zimtsäure			Cf. Nr. 59						13			38%			Reich von Wijk K. Woelle Helv. chim. Acta 3. 993 (1921)
84	Zimtsäuremethylester			$C_6H_5{}_H > C{=}C < {}^{H}_{COOCH_3}$	$-C_6H_5$	+ H	+ H	$-COOCH_3$		13			60%			Dto

Index	Verbindung	t	Formel	R_1	R_2	R_3	R_4	Beobachtungszeit Sec.	Beobachtungszeit min.	Beobachtungszeit Stund.	K	Gem. Zersetzung in Proz.	Bemerkungen	Literatur
85	o-Oxalsäure-Bromzimtsäure		$C_6H_4(O_2C_2H)(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-O_2C_2H$	+H	-Br	-COOH			18		1,47		
86	m-Chlor-α-Bromzimtsäure		$C_6H_4(Cl)(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_3ClBr$	+H	-Br	-COOH			18		2,22	D	Reitz, Arabis, Patok, Ramus, Ztschr. chim. Ind. 3. 1931 and Nat.
87	p-Chlor-α-Bromzimtsäure		$C_6H_4(Cl)(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_3ClBr$	+H	-Br	-COOH			18		50,32	D	Dto.
88	Allo-o-Chlor-α-Bromzimtsäure		$C_6H_4(Cl)(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_3ClBr$	+H	-COOH	-Br			18		58,2 %	D	"
89	Allo-m-Chlor-α-Bromzimtsäure		$C_6H_4(Cl)(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_3ClBr$	+H	-COOH	-Br			18		45,2 %	D	"
90	Allo-p-Chlor-α-Bromzimtsäure		$C_6H_4(Cl)(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_3ClBr$	+H	-COOH	-Br			18		52,6 %	D	"
91	Allo-α-Monobromzimtsäure	H_2O	$C_6H_5(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_5$	+H	-COOH	-Br	30			n. 18-fr. nicht nachbar		Kondl. L	Dto.
92	" " " 40-Stg.		$C_6H_5(Br)C{=}CH\cdot COOH$	$-C_6H_5$	+H	-COOH	-Br	30			Reaktion stagniert bei 90 %		Kondl. L	Barrow H. u. Lapworth Proc. Chem. Soc. 23. 17. 1907
93	Cinnamalessigsäure	H_2O	$C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot COOH$							1,0	2,13			Dto.
94	Allocinnamalessigsäure									4,5	1,3			Stubbs Orough u. Thomas Journ. Chem. Soc. 97. 2458 (1910)
95	Dichloräthylen	C_6	$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$	+H	-Cl	-Cl	-Cl			4,05	3,7			Dto.
96	Tetrachloräthylen	C_6	$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	-Cl	-Cl	-Cl	-Cl			4,35	3,5			K. R. Hofmann u. Stroebel jr. B. 42. 4481.
97	Trichloräthylen	C_6	$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	+H	-Cl	-Cl	-Cl							Dto.
98	Crotensäure	$C_4H_6O_2$	$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$	$+CH_3$	+H	+H	-COOH			332	$2,4\cdot10^{-5}$ max			Stubbs Orough u. Thomas Journ. Chem. Soc. 97. 2458 (1910)
99	Zimtsäure	$C_9H_8O_2$	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$	$-C_6H_5$	+H	+H	-COOH			240	$1,6\cdot10^{-4}$			Dto.
100	Zimtsäuremethyl	$C_{10}H_{10}O_2$	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\COOCH_3\end{matrix}$	$-C_6H_5$	+H	+H	$-COOCH_3$			120	$1,5\cdot10^{-4}$			Dto.
101	Zimtsäureäthyl	$C_{11}H_{12}O_2$	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\COOC_2H_5\end{matrix}$	$-C_6H_5$	+H	+H	$-COOC_2H_5$			193	$1,35\cdot10^{-4}$			Dto.
102	α-Äthylacrylsäure	$C_5H_8O_2$	$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$	$-C_2H_5$	+H	+H	-COOH			146	$2,11\cdot10^{-4}$			Dto.
103	α-β-Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_{14}\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$	$-CH_3(CH_2)_{14}$	+H	+H	-COOH			265	$6,0\cdot10^{-5}$			Dto.
104	Phenyl-β-γ-Crotensäure	$C_{16}H_{14}O_2$	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\CH_2\cdot COOH\end{matrix}$	$-C_6H_5$	+H	+H	$-CH_2COOH$			133	$2,6\cdot10^{-5}$			Dto.
105	Allylessigsäure	$C_5H_8O_2$	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\CH_2\cdot CH{=}CH_2\end{matrix}$	+H	+H	+H	$-CH_2CH{=}CH_2$			240	6,3			Dto.
106	Äthylidenpropionsäure	$C_5H_8O_2$	$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\CH_2\cdot COOH\end{matrix}$	$+CH_3$	+H	+H	$-CH_2COOH$			120	4,8			Dto.
107	Undecylidensäure	$C_{12}H_{22}O_2$	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\(CH_2)_9\cdot COOH\end{matrix}$	+H	+H	+H	$-(CH_2)_9COOH$			30	2,3			Stubbs Orough u. Thomas Journ. Chem. Soc. 97. 2458 (1910)
108	Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\(CH_2)_7\cdot COOH\end{matrix}$	$-CH_3(CH_2)_7$	+H	$-(CH_2)_7COOH$	+H			40	3,4			Dto.
109	Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\(CH_2)_7\cdot COOH\end{matrix}$	$-CH_3(CH_2)_7$	+H	$-(CH_2)_7COOH$	+H			60	31,3			Dto.
110	Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\(CH_2)_{11}\cdot COOH\end{matrix}$	$-CH_3(CH_2)_7$	+H	$-(CH_2)_{11}COOH$	+H			240	14,5			Dto.
111	Erukasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7\\H\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}H\\(CH_2)_{11}\cdot COOH\end{matrix}$	$-CH_3(CH_2)_7$	+H	$-(CH_2)_{11}COOH$	+H			90	7,4			Dto.
											15,7			Dto.

wahrscheinlich in engere Beziehung treten (cf. hierzu den gleichen Abschnitt im experimentellen Teil). Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, daß z. B. Zimtsäure (75) nach Herz und Mylius in CCl_4 (76) drei- bis viermal und in CS_2 (77) ungefähr hundertmal schneller mit Brom reagiert als in Chloroform; daß Zimtsäureäthylester (81, 82) in Nitrobenzol dreißigmal schneller zu reagieren vermag, als in CCl_4, wie Fischer und Bruner gezeigt haben. Ebenso verläuft die Addition von Brom an Stilben in CCl_4 (39) erheblich schneller als in Chloroform (38). Methylstilben dagegen reagiert nach H. Bauer und H. Moser in Chloroform (40) schneller als in CCl_4 (41). Wasser scheint als Lösungsmittel ungeeignet (91, 55, 79, 78).

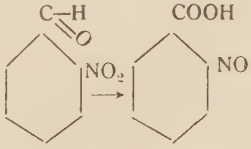
Von außerordentlichem Einfluß ist außerdem die Wirkung der strahlenden Energie, die viel größer ist als man bei chemischen Reaktionen im allgemeinen erwartet. Man darf annehmen, daß jede Reaktion durch irgendwelche Wellen des Spektrums, sichtbare oder unsichtbare, beeinflußt werden kann. Hierdurch entstehen Nebenreaktionen, welche die Hauptreaktion empfindlich beeinflussen können, wie die vorliegende Untersuchung zeigen wird. Dies gilt namentlich für organische Verbindungen und insbesondere für die hier zur Erörterung stehenden Stoffe der Aethylenreihe. Der Einfluß der Belichtung äußert sich z. B. in Additionen, Zersetzungen, Polymerisationen, Umlagerungen und Isomerisationen, kurz, es bilden sich Formen, die einer photochemisch „gesättigten" zustreben.

Additionen an Stoffe der Aethylenreihe erfolgen in den Fällen durch Lichteinwirkung, wo der Reaktionswert der doppelten Bindung so gering ist, daß ohne Energiezufuhr von außen eine Reaktion nicht erfolgt. Die Tabelle führt eine Reihe von Beispielen hierfür an. Reagiert das System im Dunkeln, so beschleunigt das Licht die Addition.

Zersetzungen durch Lichteinwirkung sind bekannt. Es sei daher nur daran erinnert, daß Stoffe, die COOH-Gruppen enthalten, leichter als andere der Zerstörung durch Licht ausgesetzt sind. In diesen Verbindungen wird ähnlich wie bei den Brenzreaktionen leicht CO_2 abgespalten, da die COOH-Gruppe nicht als ein photochemisch „gesättigtes" Gebilde zu betrachten ist.

Polymerisationen sind bei Stoffen der Aethylenreihe häufig. Für die vorliegende Untersuchung interessiert nur die bei der Zimtsäure beobachtete Neubildung von einem Molekül Truxillsäure aus zwei Molekülen Zimtsäure.

Von den zahlreichen Umlagerungen sei nur die von Ciamician beschriebene genannt: o-Nitro-Benzaldehyd lagert sich im Licht in o-Nitrosobenzoesäure um.



Ein weiterer Einfluß des Lichtes auf den Gang einer Reaktion ist in der Veränderung der Isomerieverhältnisse zu erblicken. Man hat zwischen exothermen und endothermen Vorgängen zu unterscheiden. Zu den ersteren gehören die Umwandlungen von labilen in die stabilen Formen bei Gegenwart von Brom, wie z. B. die Umwandlung von Isocrotonsäure in Crotonsäure [6]), Maleinsäure in Fumarsäure [7]), Maleinsäureester in Fumarsäureester [8]), Angelikasäure in Tiglinsäure [9]), Allofurfurakrylsäure in Furfurakrylsäure [10]), Allocinnamalydenessigsäure in Cinnamalydenessigsäure, Isostilben in Stilben [11]) und, wichtig für die vorliegende Arbeit, die Umwandlung von Allozimtsäure in Zimtsäure [12]).

Eine Aenderung der Isomerieverhältnisse durch Licht wurde bei den sehr labilen 42° und 58° Allozimtsäuren befürchtet, und deshalb auch von Lichtreaktionen mit diesen Säuren abgesehen. Aus dem gleichen Grunde wurde auch die Darstellung dieser Stoffe bei so schwach erleuchtetem Raum vorgenommen, daß ein Arbeiten eben noch möglich war. Neben diesen exothermen Reaktionen, welche von längeren und mittleren Wellenlängen bis zum Blau hinein bewirkt werden, kennen wir auch endotherme, arbeitsspeichernde Reaktionen, die durch ultraviolettes, also kurzwelliges Licht bewirkt werden. Es äußert sich dies in der Umwandlung stabiler Formen in ihre labilen Isomere. Dieser Vorgang arbeitet dem vorhergenannten entgegen. Es sei die Umwandlung von Croton- in die Isocrotonsäure genannt [13]). Außerdem läßt sich Fumarsäure in alkoholischer Lösung zu 30% in Maleinsäure verwandeln. Bei Bromfumarsäure geht die Umwandlung bemerkenswerter Weise bis zu 50% Brommaleinsäure. Daneben gelingt es, Zimtsäure in ihre labilste Form, die Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 42° zu verwandeln. Diese Beobachtung darf man verallgemeinern, was in dem Satz ausgedrückt worden ist, daß Stereoisomere der Aethylenreihe sich unter dem Einfluß strahlender Energie ineinander umwandeln, wobei sich ein Gleichgewichtszustand ausbildet, bei welchem je nach Art der einwirkenden Strahlen die labile oder stabile Form begünstigt wird [14]).

Unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen glaube ich die schädliche Nebenwirkung des Lichtes auf die zu messende Reaktion weitgehend zurückgehalten zu haben.

---

[6]) Wislicenus: B. **29**, Ref. 1080 (1896).

[7]) Ebenda.

[8]) Eggert & Borinski, Phys. Zeitschrift **24**, 504; 25, 19 bis 21 (1923).

[9]) Liebermann: B. **28** (1895), S. 1443.

[10]) Ebenda.

[11]) Ciamician u. Silber: B. **35**, S. 4124; B. **36** (1903), S. 1575.

[12]) Liebermann: Loc. cit.

[13]) Störmer u. Stockmann: B. **47** (1914), S. 1793—95.

[14]) Benrath: Photochemie p. 165.

Es kommt schließlich noch ein Faktor in Betracht, der die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen vermag, aber bisher kaum untersucht worden ist, nämlich der Bau des Moleküls. Meine Aufgabe war es, nach Auffinden eines Reaktionsganges, der wenig oder gar nicht von Nebenreaktionen der eben genannten Art beeinflußt wird, den Einfluß von Konstitutionsveränderungen im Molekül auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu untersuchen. Auch hier liegen nur wenige Messungen vor. Sudborough und Thomas bromierten die labile Angelikasäure (8) und die ihr isomere Tiglinsäure (9) mit dem Ergebnis, daß die labile, energiereichere Form in CCl_4 ungefähr doppelt so schnell reagierte als die stabile. Dieselben Forscher stellten ebenso bei der zwei Aethylenbindungen enthaltenden Allocinnamalessigsäure (94) eine gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Cinnamalessigsäure in CCl_4 fest (93). Ebenso ergibt sich aus der Gewichtszunahme der festen cis- u. trans-Chlor-α-bromzimtsäure in Bromdampf nach Reich, Arans, Potok und Tempel für die cis-Form ein größerer Bromverbrauch in gleicher Zeit (85 bis 90). Gleiches zeigt die von Sudborough und Thomas gemessene Verschiedenheit zwischen Oelsäure und Elaidinsäure (108, 109) und zwischen Brassidin- und Erukasäure (110, 111).

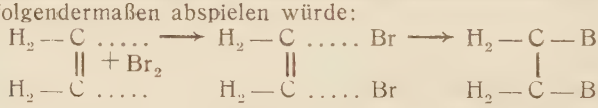
Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nicht nur bei gröberen Isomeriefällen, wie z. B. cis- und trans-Stellung, sondern auch bei feineren Strukturverschiedenheiten wie z. B. die verschiedene Stellung eines Substituenten innerhalb ein- und desselben Radikals, wie wir sie in der o-, m- oder p-Stellung innerhalb eines Benzolrestes kennen. Nach Reich, van Wijk und Waelle wird durch das Wandern der Methoxylgruppe des Radikals R_1 im p-Methoxystilben (43) nach o- (42) eine geringe, aber doch außerhalb der Fehlergrenzen liegende Beschleunigung der Reaktion bewirkt. Nach H. Bauer und H. Moser addiert α-Phenyl-m-Nitrozimtsäurenitril (68) in der gleichen Zeit mehr Brom als das o-Nitroderivat (70). Noch überzeugender sind die von Reich, Arans, Potok und Tempel angegebenen Zahlen über die Bromierung der festen o-, m- und p-Chlor-α-bromzimtsäure mittels Bromdampf im Dunkeln (85, 86, 87). Die Gewichtsunterschiede dürften kaum auf Zufall beruhen, da sie durch gleichartige Versuche mit o-, m- und p-Allo-chlor-α-bromzimtsäure (88, 89, 90) bestätigt sein dürften.

Die eben beschriebene Beeinflussung des Reaktionswertes der Aethylenbindung durch Veränderung der Stellung eines Substituenten innerhalb eines Radikals dürfte durch die Annahme von „Restvalenzen nur wenig überzeugend zu erklären sein. Etwas weiter dürfte man mit der Annahme von „Restkraftfedern" kommen, da unter dem Begriff „Valenz" weniger allgemein ein mehr gerichtetes Kraftfeld verstanden wird. Jedenfalls dürfte der Beweis erbracht sein, daß die zeitliche Verfolgung des Additionsvorganges von Brom an eine Aethylenbindung geeignet ist, eine durch Restkraftfelder bedingte Beeinflussung des Reaktionswertes einer Doppelbindung mit Sicher-

heit festzustellen. Diese Tatsache ist insofern wichtig, da nur eine Meßmethode von den eben genannten Vorzügen imstande sein dürfte, die Frage zu klären, ob bei den drei Allozimtsäuren in der Tat eine Isomerie vorliegt, da diese, wie ich später zeigen will, nur mit der Annahme von Restkraftfeldern denkbar ist, welche sich gegenseitig beeinflussen.

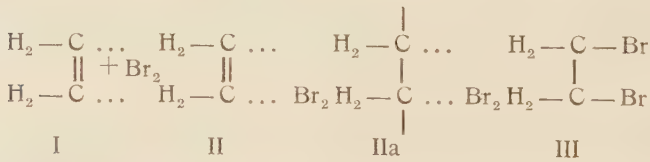
Aus dem Vorstehenden ergibt sich die Frage, wie wir uns den Mechanismus der Bromanlagerung vorstellen können, da man mit der Annahme starrer gerichteter Valenzen die geschilderten Tatsachen nur wenig anschaulich wiederzugeben vermag. Es seien daher die heute geltenden Anschauungen über diesen Vorgang kurz zusammengefaßt. Unsere Anschauungen über das Wesen einer doppelten Bindung gehen auf eine thermochemische Arbeit J. Thomsens aus dem Jahre 1877 zurück. Thomsen berechnete die Bildungswärme chemischer Körper und fand unter gewissen Voraussetzungen, daß die Bildungswärme der Aethylenbindung kleiner ist, als die zweier einfacher Bindungen [15]). „Es würde das bedeuten, daß bei der Bildung einer Aethylenbindung nicht alle Energie der beteiligten Kohlenwasserstoffvalenzen verausgabt ist, d. h., daß an demselben noch ein Affinitätsrecht d. h. eine Partialaffinität vorhanden ist".

Thiele drückte diese Anschauung in seiner Theorie der Partialvalenzen aus, wonach der Vorgang der Bromanlagerung an Aethylen sich folgendermaßen abspielen würde:



D. h. das Brom tritt zunächst mit den Partialvalenzen in eine lose Bindung und beansprucht darauf die ganze Valenz, wodurch die doppelte Bindung in zwei einfache aufgelöst wird.

In einer 1914 erschienen Arbeit von Reich [16]) wird die Thielesche Anschauung etwas modifiziert, was sich in folgenden Formeln ausdrückt:



D. h. Reich, der besonders aus stereochemischen Gründen zu den obigen Formelbildern kommt, erklärt den Anlagerungsvorgang auf folgende Weise:

---

[15]) Lit. Henrich: Theorien d. anorg. Ch. (1912), S. 38; Ztr. phys. Ch. **1**, (1887), S. 369.

[16]) Journ. prakt. Chemie **90** (1914), S. 177.

I. das Brom wird von dem Molekül eingefangen und lagert sich

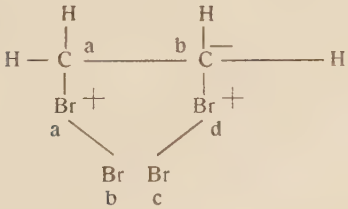
II. molekular an den ungesättigten Körper an, worauf

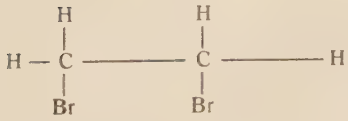
IIa. die dadurch bewirkte Störung des Gleichgewichts eine Oeffnung der doppelten Bindung bewirkt, ohne daß hierdurch ein Zwischenprodukt gebildet zu sein braucht[17]). Darauf lagert sich sofort

III. das Brom an die freigewordenen Valenzen an, d. h. aus der molekularen bildet sich eine atomare Verbindung.

F. Henrich bemerkt dazu[18]), daß der Vorgang kaum in einer der eben genannten Weisen verlaufen dürfte, da sonst Zwischenprodukte der Formel II gebildet werden müßten, die aber mit Sicherheit bisher niemals nachgewiesen werden konnten.

Eine neuere Erklärung des Vorganges der Bromanlagerung gibt G. A. Perkins 1923[19]). Er nimmt mit Bayer[20]) an, daß eine Doppelbindung zwischen zwei Atomen nicht ohne Verzerrung ihrer äußeren Elektronenschalen bestehen kann und daß demnach „Doppelbindungen" nur in halbdissoziierter Form vorliegen. Auf Grund seiner Anschauung findet er für die Bromanlagerung an Aethylen nachstehendes Bild:





---

[17]) F. Reddelien: Journ. prakt. Ch. **91**, S. 219, Anm. 2.
[18]) F. Henrich: Theorien der organischen Chemie.
[19]) G. A. Perkins: Philippine Journ. of Science **19**, S. 645.
[20]) A. v. Baeyer: B. 23 (1890), S. 1275.

Die Formel soll ausdrücken, das thermische Einflüsse imstande sind, ein Brommolekül so dicht an ein Aethylenmolekül heranzubringen, daß

1. Bromelektronen in die Schale des Kohlenstoffatoms a eindringen. Hierdurch wird die unbeständige Verbindung A gebildet.

2. In der Verbindung A muß eine Elektronenveränderung nach dem Kohlenstoffatom b hin erfolgen, wodurch am Bromatom b elektronenfreie Räume entstehen, die vor der Reaktion dem Kohlenstoffatom a eigen waren.

3. Ein weiteres Verfolgen dieses Gedankens macht es wahrscheinlich, daß ein weiteres Brommolekül (c—d) in die nunmehr elektronenarmen Räume der äußeren Schale des Bromatoms b eindringt, wodurch eine neue Verbindung entsteht, deren positives Bromatom d von dem negativen Kohlenstoffatom b wahrscheinlich sofort angezogen wird, wodurch eine Anordnung mit sechsgliedrigem Ring zustande kommt (Fig. A I).

4. Der eben gebildete Sechsring öffnet sich, indem Br_2 abgespalten wird und als Endprodukt bleibt das Aethylendibromid zurück.

Für die eben geschilderte Hypothese dürfte noch mehr als für die vorher angeführten gelten, daß mindestens ein Zwischenprodukt der Reaktion nachgewiesen worden sein müßte, wenn der Vorgang sich wirklich so abspielen sollte.

Eine Betrachtung der im Vorhergehenden gegebenen Tabelle zeigt, daß eine Anwendung der genannten Hypothesen wenig Erfolg verspricht, wenn die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt. Dies gilt besonders für die Lichtgleichgewichte. Während im Dunkelgleichgewicht der Vorgang bei einem Teil der Reaktionsteilnehmer in einem Zwischenprodukt enden muß, dürfen wir im Lichtgleichgewicht mit einer Aufspaltung der Brommoleküle durch die aus dem Licht zugeführte Energie in die Atome (von gelb ab) rechnen. Wenn auch diese Aufspaltung nur bis zu einem Gleichgewicht führen kann, so haben wir es doch mit anderen Verhältnissen zu tun, als die genannten Hypothesen voraussetzen. Bei optischen Untersuchungen müßte sich im Augenblick der Einstellung des Gleichgewichtes eine Aenderung im Spektrum ergeben, welche bisher nicht bekannt geworden ist.

Da das vorliegende Material zeigt, daß wir heute noch weit davon entfernt sind, eine brauchbare Erklärung für die Vorgänge bei der Addition von Brom an eine Aethylenbindung zu haben, wird im folgenden versuchsweise eine Hypothese zur Erörterung gestellt, die an die Thiele'sche Theorie anknüpft.

Nach der Thiele'schen Regel [21]) verhält sich bekanntlich eine konjugierte Doppelbindung bei der Anlagerung von Brom so, daß das Halogen an dem ersten und vierten C-Atom angelagert wird, während die Doppelbindung, welche übrig bleibt, nach der Mitte verlegt wird. Der Vorgang wird verständlich, wenn man annimmt, daß sich die Restkraftfelder ähnlich wie Magnetfelder am stärksten am

[21]) Thiele. A. **306**, S. 87.

Ende der Kette auswirken [22]). Schließt sich eine solche Kette zum Benzolring zusammen, so wird sich in der Mitte des Kernes eine Anzahl von nicht abgesättigten Kraftlinien vereinigen können und ein Restkraftfeld ergeben. Ein solches ist durch die Arbeiten von Pfeiffer festgestellt worden.

Aehnlich, aber weit verwickelter, darf man sich die Vorgänge an einer Aethylenbindung vorstellen. Die von dieser Bindung ausgehenden Restkraftfelder werden durch Kraftfelder der Radikale, von deren positiver oder negativer Ladung und nicht zum Wenigsten von deren Masse weitgehend beeinflußt werden. Hierdurch wird der „Reaktionswert" der doppelten Bindung festgelegt.

Bei der Bromanlagerung ist zwischen Dunkel- und Lichtreaktion zu unterscheiden.

Sind genügend Kraftlinien frei und ist damit der „Reaktionswert" groß, so wird eine Addition von Brom im Dunkeln stattfinden.

Die Dunkelreaktion wird (abgesehen von Katalysatoren und Gefäßwandungen) von der W ä r m e in ihrer Geschwindigkeit beeinflußt, wozu auch rotes Licht gerechnet werden kann, da dieses nicht energiereich genug ist, um die Brommolekel zu spalten. Die Reaktion bei rotem Licht gehört mithin nicht zu den eigentlichen „Lichtreaktionen". Weiterhin wird die Reaktion vom L ö s u n g s m i t t e l beeinflußt. Wenn dieses nicht gerade als Desensibilisator wirkt, so müssen in jeder Lösung unter gleichen Bedingungen gleichviel durch supraelastischen Zusammenstoß aktivierte Brommolekülen vorhanden sein. Da nur ein Teil von diesen reagiert, dieser Anteil aber mit dem Lösungsmittel einer Aenderung unterworfen ist, darf man folgern, daß eine bestimmte Art — vielleicht deformierte, schwach dipolare [23]) — in Abhängigkeit eines Kraftfeldes geraten, das von den Partialvalenzen einer Aethylenbindung stammt. Ob das Brom, oder das Aethylenderivat in Abhängigkeit gerät, dürfte von der Masse der Molekeln abhängen.

Die beiden Molekeln werden gemeinsam weiterwandern und infolge der größeren Masse, die das System bildet, bevorzugt in der Lage sein, Energie durch Strahlung, oder supraelastischen Zusammenstoß aufzunehmen, bis die Reaktion durch Oeffnung der doppelten Bindung und Trennung der Br_2 Moleküle erfolgen kann [24]). Je nach

---

[22]) Anm. cf. Hierzu die von Tolman Journ. Am. Chem. Soc. **47**, S. 1524 gegebene Erklärung durch Fähigkeit zum Oszilieren. Es bildet sich nach ihm ein Gleichgewichtszustand:

$$\begin{array}{ccccccc} HC & — & CH & & HC & \underline{\ldots} & CH \\ \| & & \| & \rightleftarrows & \vdots\,| & & |\,\vdots \\ H_2C & & CH_2 & & H_2C & \ldots & CH_2 \end{array}$$

[23]) Anm. Nach Grimm ist das Brommolekül keineswegs dipolar. Dem ist entgegenzuhalten, daß der Bromdampf, den der Physiker beobachtet, etwas anderes ist, als das reagierende Brom, mit dem der Chemiker arbeitet.

[24]) Anm. Die Zahl der strahlenden Atome nimmt bei abnehmender Atomdimension zu. P. Lasareff. Compt. rend. **178** (1924), S. 773.

dem „Reaktionswert" der doppelten Bindung und nach dem Lösungsmittel wird die Möglichkeit des Zusammenbleibens zusammenpassender Moleküle größer oder kleiner sein.

Ist der „Reaktionswert" gering, so wird die Bildung eines Abhängigkeitsverhältnisses im Dunkeln bis zum Eintritt der Reaktion erschwert werden, d. h. es wird praktisch kein Dibromid gebildet werden. Im Licht dagegen, in welchem sich das photoaktive Brom rasch in Atome aufspaltet, wird unter dem aktivierenden Einfluß der strahlenden Energie oft eine Anlagerung erreicht werden. Das Bestreben des Broms unter Bildung eines Moleküls die erzwungene Bindung zu verlassen, wird im Dunkeln durch die Kraftfelder der benachbarten in diesem Falle wohl meist negativen Radikale erleichtert werden. Die Gegenwart von atomarem Brom muß demnach den Zerfall des Dibromids beschleunigen, weil die Kraft, die zur Bildung eines Brommoleküls drängt, größer sein dürfte, als die Kraft, welche das Brom an der geöffneten Aethylenbindung hält [25]).

Will man die Geschwindigkeit der Bromanlagerung zur Messung geringer Konstitutionsveränderungen im Molekül anwenden, muß man darauf achten, daß die Reaktionsgefäße für alle Versuche von gleicher Beschaffenheit bleiben. Einerseits wird nicht jedes Glas gegen Brom unempfindlich sein, andererseits hat aber die Gefäßwand selbst einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Norrish [26]), der auf Grund seiner Versuche eine Theorie der katalytischen Aktivierung durch polar gebaute Substanzen aufstellte, hatte u. a. folgendes beobachtet. Bei der schon mehrfach erwähnten Bromierung von Aethylen erhielt er für die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit den Wert $k = 0{,}0030$, wenn er die Wandungen des Reaktionsgefäßes mit dem nichtpolaren Paraffin bekleidete. Wurde die Gefäßwand dagegen mit dem polaren Cetylalkohol überzogen, so erhöhte sich die Konstante auf $k = 0{,}0266$. Glaswände ergaben den Wert $k = 0{,}0506$. Die polare Stearinsäure erhöhte den Wert für die Konstante auf $k = 0{,}0864$. Norrish hat diese Versuche im Jahre 1926 in anderer Art wiederholt und kam zu etwas anderen Ergebnissen, als die hier genannten. Weitgehende Schlüsse sollen hier aus diesen Arbeiten nicht gezogen werden, da sich der Vorgang vielleicht recht einfach erklären läßt.

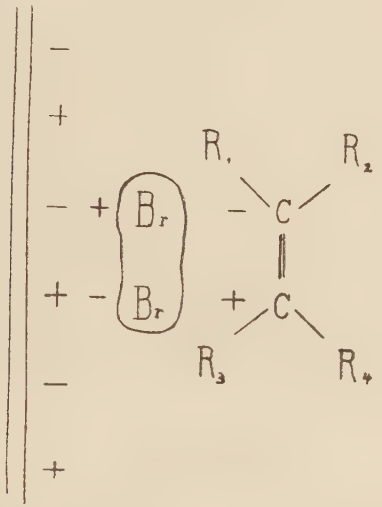
Nach einer neueren Arbeit ist auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen geschlossen worden, daß eine polar gebaute Verbindung, die auf einer indifferenten Fläche in dünner Schicht niedergeschlagen wird, sich so aufzubauen vermag, daß neben einem + Pol

---

[25]) cf. Hierzu den von Berthoud geführten Beweis für eine Kettenreaktion bei der Bromierung von Zimtsäure.

[26]) Norrish: Journ. Chem. Soc. **123** (1923), S. 3006.

ein — Pol liegt. Der von Norrish beschriebene Versuch könnte heute demnach so gedeutet werden:



Es ist vorstellbar, daß bestimmte Brommolekeln bei einem Anprall an die mit + und — Polen bekleidete Gefäßwand eine gewisse Orientierung ihrer äußeren Elektronenschalen erleiden, welche die Molekel vorübergehend zu einem schwachen Dipol macht. Da z. B. für die Zimtsäure gelten muß, daß ein C-Atom der Doppelbindung +, das andere — sein muß, so steht nichts im Wege anzunehmen, daß hier durch eine rein katalytische Beschleunigung dasselbe erreicht wird, was sonst nach einer Anzahl erfolgloser Zusammenstöße ebenfalls eingetreten wäre. Keinesfalls braucht man mit Norrish anzunehmen, daß durch die Dipole an der Gefäßwand eine Aktivierung der Reaktionsteilnehmer herbeigeführt wird.

Es sei nun noch auf die Wirkung einiger Katalysatoren hingewiesen. Zu diesen gehören die Bromüberträger wie Aluminium-, Eisen-, Thallium-, Chrom-, Antimonsalze, Jod usw. Ueber die Einwirkung dieser Stoffe in Bezug auf die Addition an Aethylenbindungen liegt nur eine Arbeit von Bruner und Fischer vor, die sich mit der Beschleunigung der Brom- und Chloranlagerung bei Gegenwart von JBr, JCl und $SbBr_3$ an Zimtsäureaethyl in Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol. Eine Gesetzmäßigkeit in der Wirkung bei verschiedener Menge Katalysatorzusatz wurde von ihnen nicht gefunden.

Wichtiger als die genannten positiven Katalysatoren sind dann 2 weitere, deren Anwesenheit im Reaktionsgemisch nicht ohne weiteres zu verhindern ist, nämlich Wasser- und Sauerstoff. Von Wasser genügen geringe Spuren, um die Reaktion zu beschleunigen.

Weniger leicht auszuschalten ist meistens der gewöhnlich reaktionshemmende Einfluß von Sauerstoff. Chapman und Mac Mahon machten diesen Einfluß des Sauerstoffs zum Gegenstand eingehender Untersuchungen[27]). Können einerseits größere Mengen Sauerstoff nicht nur in Gasreaktionen als Desensibilisatoren wirken, so genügen andererseits geringste Mengen hiervon, um den Verlauf einer Reaktion völlig unreproduzierbar zu gestalten[28]). Außerdem tritt noch eine Eigenschaft hinzu: Die in Gegenwart von Sauerstoff belichteten Lösungen von Brom in Kohlenwasserstoffen zeigen zum Teil nach Bruner photochemische Nachwirkungen, die so stark sind, daß die Reaktion, wenn einmal im Licht eingeleitet, auch bei völligem Lichtausschluß weitergeht. Der Sauerstoff wirkt also zunächst zwar hemmend auf eine Reaktion, kann dann aber durch Bildung von Katalysatoren eine Beschleunigung der Reaktion hervorrufen. Bruner und Czarnecki machten die photochemische Nachwirkung zum Gegenstand einer längeren Untersuchung[29]).

Um den eben genannten Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wurden die von mir weiter unten beschriebenen Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen bei rotem Licht angesetzt, da dieses inaktiv ist.

II. Abschnitt.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde auseinandergesetzt, unter welchen Bedingungen die zeitliche Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit ein sehr empfindliches Meßverfahren darstellt. Jetzt soll dazu übergegangen werden, unter den dort entwickelten Gesichtspunkten die Kinetik der Reaktion von Brom mit Zimtsäuren zu betrachten. Dies erweist sich insofern als nötig, da aus der im Anfang gegebenen Tabelle hervorgeht, daß die für die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Zimtsäure angegebenen Konstanten in ihren Werten stark auseinander gehen. Dies ist nicht verwunderlich, nachdem im Vorhergehenden die starke Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gegen selbst geringfügig erscheinende Einflüsse geschildert worden ist.

Es war wiederholt davon die Rede, daß das Licht einen beschleunigenden Einfluß auf die Bromierungsreaktion hat. Dieser kann nur darin bestehen, daß Licht und Wärmestrahlen die Reaktionsteilnehmer aktivieren. Lichtstrahlen können nur wirksam werden, wenn sie absorbiert werden, deshalb sei kurz einiges über die Absorptionsspektra von Brom und Zimtsäure gesagt.

Ganz allgemein gesprochen gilt für die hier besprochenen Stoffe der Aethylenreihe zunächst das, was H. Ley über den Sättigungszustand der Lückenbildung aussagt. Ein Vergleich der Absorptionsspektra von Stilben, α-Methylstilben und Phenylstilben ergibt, daß

[27]) Journ. Chem. Soc. **95** (1909), S. 135 u. 959.
[28]) Bruner und Lahocinski: Anz. Acad. Wiss. Krakau (1910), S. 265.
[29]) Bruner und Czarnecki: Anz. Acad. Wiss. Krakau (1910), Reihe A. 516.

das α-Methylstilben ein Spektrum zeigt, das einen Uebergang zu der gesättigten Verbindung Dibenzyl darstellt. Ein gleiches gilt für Zimtsäure-Methylzimtsäure-Phenylzimtsäure und Styrol-Methylstyrol.

Es geht auch aus dieser Arbeit eindeutig hervor, daß in der Bindungskraft der Doppelbindung nach außen hin eine erhebliche Veränderung eingetreten ist, die einer Schwächung gleichzustellen ist.

Es darf aus diesem optischen Befund eine gute Stütze der von mir im Vorhergehenden gegebenen Arbeitshypothese gesehen werden.

Für meine Messungen sind die Bestimmungen von näherer Bedeutung, die H. Ley an der Zimtsäure gemacht hat. Die Einführung der COOH-Gruppe in den Körper $C_6H_5 . CH : CH_2 \longrightarrow C_6H_5 . CH : CH . COOH$ bewirkt zunächst eine Verschiebung der Absorption nach den längeren (roten) Wellen hin, aber in der Zimtsäure ist eine stark selektiv absorbierende Säure entstanden. α- und β-Methylzimtsäure verschieben den Boden des Bandes nach dem Ultra-Violett, absorbieren schwächer, die Tiefe des Bandes wird geringer und die maximale Absorption nimmt ab [30]).

Das Absorptionsspektrum der Zimtsäure gestaltet sich in Benzollösung nach Plotnikow folgendermaßen [31]):

Schichtdicke in mm								
100	ab	346	$\mu\mu$	nach	dem	U. V.	Ende	alles absorbiert
80	„	341	$\mu\mu$	„	„	„	„	„
60	„	340	$\mu\mu$	„	„	„	„	„
60	„	340	$\mu\mu$	„	„	„	„	„
40	„	337	$\mu\mu$	„	„	„	„	„
20	„	335	$\mu\mu$	„	„	„	„	„
10	„	333	$\mu\mu$	„	„	„	„	„

Dies bedeutet eine stetige steile Kurve.

Bei Anwendung von langwelligen Lichtquellen ist bei einer Lichtreaktion eine Einwirkung auf das Absorptionsspektrum der Zimtsäure nicht zu erwarten. Das Interesse wendet sich daher dem Absorptionsspektrum des Broms zu, welches in diesem Falle allein die lichtempfindliche Komponente darstellt. Nach dem gleichen Verfasser hat das Brom im Benzol folgendes Spektrum:

---

[30]) Anm. Der an der Aethylenbindung durch die Alkyle bewirkte optische Effekt unterscheidet sich völlig von dem durch die gleichen Gruppen an cyklischen Kohlenwasserstoffen hervorgerufenen. Hier wird durch den Eintritt der Alkyle eine Verschiebung der Bande nach den roten Wellen hin bewirkt, wodurch offenbar eine stärkere Betonung des ungesättigten Charakters dieser Stoffe gekennzeichnet wird. H. Ley, B. **50** (1917), S. 234.

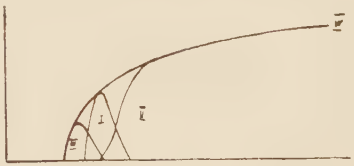
[31]) Plotnikow, Z. phys. Ch. **79** (1912), S. 359.

Brom, in Benzol gelöst, 0,00473 normal.

Schichtdicke in mm	Absorptionsbanden in
100	ab 582 $\mu\mu$ nach dem U. V. Ende alles absorbiert.
80	„ 550 $\mu\mu$ „ „ „ „ „ „ „
60	„ 541 $\mu\mu$ „ „ „ „ „ „ „
40	„ 523 bis 395 u. 375 „ „ „ „ „
20	„ 500 bis 480 u. 358 „ „ „ „ „

Das Bromspektrum in Benzollösung bildet demnach keine stetig verlaufende Kurve, sondern hat eine Vertiefung im grünen Teil des Spektrums (500—480 $\mu\mu$) und eine Erhöhung im Ultraviolett.

Das Spektrum eines Stoffes ändert sich in gewissen Grenzen mit seinem Lösungsmittel. Dies gilt in besonderem Maße für das Brom. Plotnikow hat daraus den Schluß gezogen, daß das Brom zwei Absorptionsstreifen besitzt, die sich im blaugrünen Teile des Spektrums überlagern. Er gibt dafür folgende Darstellung:



In diesem Schema bedeutet

I. einen Streifen photochemischer Absorption
II. einen Streifen thermischer Absorption
III. einen Streifen sekundären Ursprungs
IV. die allgemeine Kurve der Absorption.

Ueber die Lage des Maximums der Lichtempfindlichkeit hat in der Literatur Unklarheit geherrscht, da von einzelnen Verfassern anscheinend die spektrale Verteilung der Lichtintensität und -Energie nicht ausreichend beachtet worden ist. So z. B. geben Schramm und Zakrewski den gelbgrünen Teil als das Maximum der Lichtempfindlichkeit für Reaktionen an, in denen Brom als lichtempfindliche Komponente auftritt[32]). Die beiden Forscher benutzten Sonnenlicht als Lichtquelle, woraus sich ihre Werte erklären. Später fanden Bruner und Czarnezky bei der Photobromierung von Toluol[33])ein Maximum in Gelb bei 579, daneben im Grün ein Minimum und einen zweiten Anstieg im blau-violetten Teil des Spektrums. Das Verhältnis von Energieverteilung und Reaktionsgeschwindigkeit war für die gelbe Linie 579 : 1,4, für grün 546 : 0,67 und für blau-violett zu 1,0.

---

[32]) Schramm und Zakrewski: Wiener Berichte **96** (1887), S. 8.
[33]) Bruner und Czarnezky: Bull. de l'Acag. Cracovic (1910), S. 538.

Plotnikow, dem die ungewöhnliche Breite der lichtempfindlichen Zone im Bromspektrum auffiel, nahm die Versuche zur Aufklärung der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit erneut auf, indem er sich auf die von Lasareff[34]) und Schwezow[35]) geäußerte Auffassung stützte, daß die photochemische Einwirkung nur an bestimmte Streifen des Absorptionsspektrums gebunden sei, welche Plotnikow „Streifen der photochemischen Absorption" nennt. Seine Versuche nahm er an Zimtsäure und Brom in CCl_4 unter Benutzung von Lichtfiltern vor. Es ergab sich hierbei als Mittelwert für die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man die Wirkung des weißen Lichts = 100 % setzt für

gelbe Strahlen	6,5 %
grüne Strahlen	37,9 %
blaue Strahlen	64,6 %
violette und ultraviolette Strahlen	49,4 %
	158,4 %

Bei Verteilung der Energie der eingesandten Strahlung auf Grund einer willkürlich angenommenen Einheit ergibt sich für:

gelbe Strahlen	12,8 %
grüne Strahlen	19,2 %
blaue Strahlen	4,88 %
violette und ultraviolette Strahlen	11,65 %

Aus diesen beiden Tafeln ergibt sich die spektrale Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit, ebenfalls auf eine willkürliche Einheit bezogen, zu

gelb	0,51 %	
grün	1,96 %	
blau	13,2 %	(Maximum)
violett und ultraviolett	4,24 %	

Die größte photochemische Wirkung wird bei Bromierungsreaktionen demnach von den blauen Strahlen erzeugt. Auch bei meinen Versuchen erhielt ich bei Bestrahlung mit blauem Licht die größte photochemische Ausbeute.

Eine Tatsache aus den eben mitgeteilten Beobachtungen Plotnikows scheint mir jedoch eine besondere Beachtung zu verdienen, nämlich die, daß die Summe der Einzelwirkungen farbigen Lichtes die Gesamtwirkung um mehr als 50 % übersteigt.

Padoa, der auch an anderen Reaktionen ähnliches beobachtet hat[36]) wiederholte die Versuche Plotnikows mit großen Mitteln[37])

---

[34]) Lasareff: Ann. d. Physik (4) **24** (1907), S. 661.
[35]) Schwezow: Z. f. wiss. Photogr. **2** (1910), S. 65.
[36]) Padoa und Nerina Vita: Gazz. Chim. Ital. **54**, I. (1924), S. 147.
[37]) Padoa: Z. phys. Chemie **120** (1926), S. 202.

und kam zu einer weitgehenden Bestätigung der eben genannten Beobachtungen. Er fand, daß die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes auf verschiedene Anteile des Reaktionsgemisches (mehrere Gefäße der Reihe nach belichtet) für Chloroform im Mittel 172 %, für Tetrachlorkohlenstoff 189 % der Wirkung von weißem Licht ausmacht. Benutzte man dagegen nur ein Reaktionsgefäß und ließ die verschiedenen Lichtarten nacheinader auf die gleiche Lösung wirken, so erhielt der bei Bestrahlung in der Reihenfolge von kurzen zu langen Frequenzen für Chloroform sogar 284 % und für Tetrachlorkohlenstoff 366 %. Bei Bestrahlung in der umgekehrten Reihenfolge (von rot zu blau) für beide Lösungen dagegen 233 %.

Plotnikow gab für seine Ergebnisse zunächst die mir wenig glücklich erscheinende Erklärung, daß die einzelnen Wellenlängen nicht nur ihren „Streifen photochemischer Absorption" zur chemischen Wirkung veranlassen, sondern auch den zweiten anzuregen vermögen. Mit anderen Worten, hier könnte ein Analogon zur Fluoreszenzerregung gefunden sein, d. h. jede Wellenlänge ist fähig, das gesamte Spektrum anzuregen[38]).

Vom quantenchemischen Standpunkte aus scheint mir aber die sehr hohe Ausbeute damit nicht ganz zweifelsfrei geklärt zu sein, da hierbei das Energieminimum zur Ueberschreitung des „Schwellenwertes" photochemischer Reaktionen[39]) sehr gering sein müßte, oder da sich hierbei eine Verschiedenheit der beiden von Plotnikow angenommenen Absorptionsstreifen herausarbeiten lassen müßte.

Mehr Wahrscheinlichkeit hat eine zweite Erklärung, welche annimmt, daß zusammengesetztes weißes Licht einzelne seiner Komponenten in ihrer Wirksamkeit behindert.

Wie ich im experimentellen Teil dieser Arbeit zeigen werde, konnte ich diese Angabe nicht bestätigen. Es ergab sich aus meinen Vorversuchen, daß das System Chloroform, Brom und Zimtsäure im Licht, oder nach vorübergehender Belichtung nicht allein nach der Gleichung $C_6H_5 . CH : CH . COOH + Br_2 = C_6H_5 . CBr : CHBr . COOH$ in Umsetzung tritt. Es zeigte sich nämlich, daß das Brom in der Lichtreaktion Katalysatoren zu bilden scheint. Das Gleiche ergab sich bei Reaktionsgemischen, die vorübergehend dem Tageslicht ausgesetzt waren. Die Beschleunigung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Brom im Licht mit Chloroform in Reaktion tritt. Die hierbei gebildeten Stoffe erweisen sich als Reaktionsbeschleuniger. Auch die Dunkelreaktion in dem genannten System zeigt eine „Induktionsperiode", wie aus den beigelegten graphischen Darstellungen deutlich hervorgeht. Eine „Induktionsperiode" wird heute so gedeutet, daß bei vorausgesetzter Anwendung reiner Stoffe sich irgendwelche Nebenreaktionen abspielen, die mit ihren Endprodukten „Katalysatoren" oder „Sensibilisatoren" darstellen, deren Lebensdauer lang oder kurz sein kan. Meine Versuche zeigen, daß die Induktionsperiode bei Anwendung einer geringen Brommenge im

[38]) Plotnikow: Z. phys. Chem. **79** (1912), S. 641.

Reaktionsgemisch scheinbar sehr weit zurückgedrängt wird, wenn nicht ganz verschwindet. (cf. die angelegten graphischen Darstellungen.) Daß sich aber trotz geringer Bromkonzentration dennoch bei der Lichtreaktion, namentlich im blauen Licht, Reaktionsbeschleuniger bilden, halte ich für wahrscheinlich, da es mir nicht möglich war, bei dieser Säure ebenso gut zusammenpassende Werte zu erhalten, wie bei der Allozimtsäure. Ueberzeugend scheint mir der Versuch mit blauem Licht zu sein, der mit der Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° ausgeführt wurde: nach einem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Reaktion, der durchaus im Einklang mit meinen anderen Beobachtungen steht, ergibt sich eine plötzliche Steigerung, die durch nichts anderes zu erklären ist, als durch Bildung von Reaktionsbeschleunigern während der Reaktion im Licht.

Ein weiterer Reagenzglasversuch verdient in diesem Zusammenhange gewisse Beachtung. Ich hatte einen Teil eines zu Versuchszwecken angesetzten Reaktionsgemisches in einem mit Kork verschlossenen Reagiergias unbestimmte Zeit zerstreutem Tageslicht ausgesetzt. Als dieses Gemisch mit dem Licht der auch zu den anderen Versuchen benutzten blauen Lampe bestrahlt wurde, trat binnen einer halben Stunde völlige Entfärbung des Gemisches ein.

Auf Grund dieser Beobachtung glaube ich sagen zu dürfen, daß die Angaben Plotnikows und Padoas über die Verschiedenheit der photochemischen Ausbeuten bei weißem und bei farbigem Licht im System Chloroform — Zimtsäure — Brom noch nicht so überzeugend sind, wie es diese beiden Forscher annehmen.

Ueber die Art und Weise, wie das Brom sich mit der Zimtsäure zu vereinigen vermag, sind meines Wissens bisher keine Erklärungsversuche gemacht worden. Die meisten Forscher begnügten sich mit der Angabe, daß diese Reaktion bimolekular verläuft. Umso mehr Aufmerksamkeit verdient der in neuerer Zeit von A. Berthoud[40]) gegebene Versuch, den Anlagerungsvorgang als eine Kettenreaktion zu beschreiben, die sich auf eine noch nicht in ihren Einzelheiten veröffentlichte Arbeit stützt, die Berthoud in Gemeinschaft mit Béranek an Zimtsäure und Stilben ausgeführt hat.

Berthoud findet die Grundlage für seine Auffassung in der Tatsache, daß Brom bei verschiedenen Lichtreaktionen als Sensibilisator auftritt, indem er alle einem Sensibilisator zugeschriebenen Eigenschaften in dem Satze zusammenfaßt: „Licht macht einen Sensibilisator chemisch aktiv und ist imstande, eine mehr oder weniger verwickelte Kette von Reaktionen hervorzurufen, an deren Ende der Sensibilisator wieder zurückgebildet wird".

---

[39]) Bruner, Lasareff cf. Z. phys. Chem. **120** (1926), S. 313.
[40]) A. Berthoud, Z. phys. Chem. **120** (1926), S. 174.

Die Reaktionskette soll folgende Stufen durchlaufen:

1. Das Licht dissoziiert die Br_2-Moleküle.

2. Ein Bromatom verbindet sich mit einem Molekül des Akzeptors unter Bildung einer Monobromverbindung (ABr).

3. Diese unbeständige Verbindung reagiert sofort mit einem Molekül Br_2 unter Bildung der Dibromverbindung ABr_2 und der Rückbildung von Br.

4. Die Reaktionen 2 und 3 wiederholen sich nicht unbegrenzt, da die Moleküle ABr auch miteinander reagieren können, indem sie den Akzeptor und Sensibilisator zurückbilden oder den Akzeptor und das Dibromderivat bilden. D. h. die Reaktionskette durchläuft die Stufen:

$$\begin{aligned} &\text{I. } Br_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Br \\ &\text{II. } A + Br \longrightarrow A\,Br \\ &\text{III. } A\,Br + Br_2 \longrightarrow A\,Br_2 + Br \\ &\text{IV. } 2\,A\,Br \longrightarrow 2\,A + Br_2 \\ &\text{oder} \qquad \longrightarrow A\,Br_2 + A \end{aligned}$$

Eine Auswertung der vier Gleichungen erfordert für I die Anwendung des Draper-Lasareff'schen Gesetzes und für die übrigen die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Man erhält, wenn J_0 die Lichtintensität bedeutet, auf Grund der eben gegebenen Aufstellung

für vollständige Absorption:

$$(1) \qquad (Br) = \frac{K_1 \cdot J_0^{1/2}}{(A)} \text{ und } \frac{d\,(A\,Br_2)}{dt} = k\,J_0^{1/2}\,(Br_2)$$

für schwache Absorption:

$$(2) \qquad (Br) = \frac{K_1 \cdot J_0^{1/2}\,(Br_2)^{1/2}}{A} \text{ und } \frac{d\,(A\,Br_2)}{dt} = k\,J_0^{1/2}\,(Br_2)^{3/2}$$

Durch Experiment erhielten sie:

für praktisch vollständige Absorption:

$$(1) \qquad \frac{d\,(A\,Br_2)}{dt} = k\,J_0^{1/2}\,(Br_2)$$

und für schwache Absorption:

$$(2) \qquad \frac{d\,(A\,Br_2)}{dt} = k\,J_0^{1/2}\,(Br_2)^{3/2}$$

Mit anderen Worten, sie finden ihre Ausrechnung durch das Experiment bestätigt.

Interessant ist die Beweisführung Berthouds für die Annahme einer „Kettenreaktion".

Bekanntlich ist die Frage nach der Energiequelle, welche nach Verbrauch der vorhandenen neue aktive Molekeln nachgebildet, noch völlig ungeklärt. Die nötige Aktivierungswärme kann erstens durch „Strahlung" aufgenommen werden oder zweitens durch Stoß von Seiten anderer Moleküle.

Die Energieaufnahme durch Strahlung müßte der Hohlraumstrahlung entnommen werden, eine Ansicht, die u. a. von N. R. Dhar verfochten wird. Bodenstein, der ebenfalls wie Dhar seinen Berechnungen den Maxwell'schen Verteilungssatz zugrunde legt, berechnet aber, daß die der Hohlraumstrahlung entnehmbare Energie nicht ausreicht, um die nötige Aktivierungswärme zu liefern. Gesetzt die Annahme wäre dennoch richtig, so müßte jede Reaktion durch geeignetes, auch langwelliges Licht beschleunigt werden können, was aber nicht immer der Fall ist[41]). Die zweite Quelle, die Aktivierung durch Stoß, erfordert, daß von allen Zusammenstößen eine große Anzahl durch die Wucht ihres Zusammenpralles zufällig gerade die Aktivierungswärme erreichen. Die Rechnung ergibt aber auch hier[42]), daß die Häufigkeit erreichbarer Aktivierung nicht ausreicht, um die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären. Da auf den oben genannten Wegen keine Erklärung der Frage nach der Herkunft der Aktivierungswärmen gefunden werden kann, bildete man den Begriff der Reaktionsketten; dies aus dem Grunde, weil ein Reaktionsprodukt im Augenblick seiner Entstehung einen sehr hohen Energiegehalt besitzt, da es außer der Summe der Aktivierungswärmen seiner Komponenten noch die meistens positive Wärmetönung der Umsetzung enthält. Aus diesen Energiequellen kann ohne weiteres die Aktivierungswärme für die nachzubildenden aktiven Molekeln errechnet werden, wenn man eine Reihe von Zwischenreaktionen annimmt[43]).

Solche Zwischenglieder hat man aber niemals mit Sicherheit nachweisen können. Aus diesem Grunde dürfte von Interesse sein, die Beweisführung Berthouds kennen zu lernen. Er stützt seine Annahme auf die umkehrbare Reaktion der Bromaddition an α-Phenylzimtsäure unter Einwirkung von Licht, bei welcher Brom als Sensibilisator wirkt, in dem Sinne, daß die Br_2-Molekel durch Licht dissoziert wird und das entstandene atomare Brom wieder Br_2-Moleküle bildet, indem es dem unbeständigen Dibromderivat Br entzieht. Das übrigbleibende Monobromderivat zerfällt entweder nach der Gleichung $2\,ABr \longrightarrow 2\,A + Br_2$ oder bildet das Dibromderivat und daneben den Akzeptor zurück: $2\,ABr = ABr_2 + A$. Damit scheint die Möglichkeit, des Bestehens der unter IV genannten Gleichung durch ein praktisches Beispiel wesentlich gestützt.

Trotz allem dürfte aber der Vergleich der Bromaddition an Zimtsäure mit dem an α-Phenylzimtsäurenitril kaum möglich sein. Es ist der verschiedene Reaktionswert der Doppelbindung dieser beiden Stoffe in Betracht zu ziehen, welcher es einerseits der Zimtsäure

---

[41]) Lindemann: Phil. Mag. **40** (1920).

[42]) Lewis, 1920, Polanyi Z. Ph. **2** (1920), S. 31.

[43]) Anm. Die Annahme von Kettenreaktionen bedingt aber, daß die daraus gewonnene Energie n u r energiearmen Molekülen des Ausgangsstoffs zugute kommt; denn andernfalls müßte bei einer regellosen Abgabe der Energie auch an fremde Gase (Gasreaktionen) eine Verzögerung der Reaktion eintreten! Bodenstein, Z. El. Ch. **31** (1925), S. 343.

ermöglicht, auch im Dunkeln ein beständiges Dibromiti zu bilden, während bei α-Phenylzimtsäurenitril dieses nur durch Einwirkung von fremder Energie erzwungen werden kann. Mithin wird das Bestreben eines freien Bromatoms, sich mit einem zweiten Bromatom zur Bildug eines Brommoleküls zu vereinigen, durch die Kraftfelder des a-Phenylzimtsäurenitrils unterstützt werden. Von einem solchen „Entgegenkommen" kann man bei der Zimtsäure meines Erachtens nicht reden, da im Gegenteil hier die Kraftfelder der Aethylenbindung das Brom zu fesseln suchen.

Deshalb scheint der Beweis für eine Kettenreaktion bei der Addition von Brom an Zimtsäure nach wie vor nicht durch Experimente belegbar zu sein.

Nach der eben erfolgten kurzen Abschweifung kehre ich zu den näheren Aufgaben des Themas zurück. Nach den im Verlauf dieser Arbeit angestellten Erwägungen und Untersuchungen erscheint es kaum zweifelhaft, daß die Addition von Brom an zwei Isomere der Aethylenreihe mit verschiedener Schnelligkeit verläuft, so daß wir in der zeitlichen und rechnerischen Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Tat ein Meßverfahren zur Feststellung von Isomerien besitzen. Die Ergebnisse des experimentellen Teiles erweisen die erwartete Verschiedenheit in den Werten für die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Es ergibt sich, daß die labile Form schneller reagiert, als die stabile. Es kann daher an dieser Stelle auf weitere theoretische Erörterungen über diese Frage verzichtet und auf den experimentellen Teil verwiesen werden.

III. Abschnitt.

Nach dem von mir eine gut meßbare Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Zimtsäure und Allozimtsäure mit Brom festgestellt worden ist, kann versucht werden, mit Hilfe der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit an die Lösung des alten Problems heranzugehen, ob die drei Allozimtsäuren isomere oder polymorphe Erscheinungsformen des Stoffes $C_9H_8O_2$ sind.

Es muß darauf verzichtet werden, die Geschichte dieser drei Säuren, die der Aufklärung ihrer Konstitution so große Schwierigkeiten bereitet haben, hier im einzelnen wiederzugeben, obwohl wenige Gebiete in der organischen Strukturchemie einen ähnlichen Anreiz zur Erprobung der heute gebräuchlichen Meßverfahren und Konstitutionsbeweise bieten, wie gerade die drei Allozimtsäuren. Es sollen hier nur die Arbeiten genannt werden, in welchen Beweise für eine Polymorphie oder gegen eine solche enthalten sind.

Eine Diskussion wurde im wesentlichen durch Biilmann eingeleitet, der sich gegen die Möglichkeit einer Isomerie in folgenden Sätzen aussprach: „..... die drei Substanzen sind jedoch in chemischer Hinsicht gar nicht isomer, sondern identisch. Wir haben es nur mit einer ganz einfachen Trimorphie zu tun. Jede der drei

Säuren kann in Sekunden quantitativ in jede der drei anderen verwandelt werden und zwar durch Schmelzen und Impfen der gekühlten Schmelzen mit der erwünschten Gattung“ [44]).

Hierdurch wurde eine Aussprache eingeleitet, in welcher folgende Arbeiten für die Annahme Biilmanns sprechen. Die drei Säuren haben zwar in fester Form einige Verschiedenheiten aufzuweisen, wie z. B. verschiedene Schmelzpunkte, ungleiche Kristallformen [45]), ungleiche Löslichkeiten [46]), ungleiche Kristallisationsgeschwindigkeit [47]), aber ihr Verhalten in gelöster Form scheint dennoch völlig gleich zu sein. Stobbe zeigte, daß die Lichtabsorption der drei Säuren gleich ist [48]).

Ostwald (mit C. Liebermann), Bjerrun und Jul. Meyer zeigten, daß auch die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen keine Verschiedenheiten aufweist [49]). Dazu fanden Stobbe und Reuss gleiche Lichtrefraktionen [50]), Jul. Meyer außerdem noch gleiche Löslichkeit der Schmelzflüsse [51]). Diese Arbeiten sprechen durchaus für die Annahme einer Trimorphie der cis-Zimtsäuren, die umso mehr gefestigt scheint, da die heutige geltende Valenzlehre eine Isomerie hier nicht voraussehen läßt. Nicht zum wenigsten sprechen für eine Trimorphie die am Anfang dieser Betrachtung ausgesprochenen Erfahrungen Biilmanns und die Beobachtungen Liebermanns über die Umwandlungsmöglichkeit der drei Formen ineinander.

Dem entgegen steht eine nicht ohne Widerspruch gebliebene Beobachtung Stobbes [52]), nach welcher die Verschiedenheit der drei festen Allo-Säuren doch zuweilen ihren Schmelzen erhalten bleibt. Stobbe brachte auf die Zweifel an der Richtigkeit seiner Beobachtung in einer sehr eingehenden in Gemeinschaft mit Schönburg ausgeführten Arbeit [53]) seine Ueberzeugung zur Geltung, daß die drei Allozimtsäuren in Wirklichkeit nicht trimorph sind, sondern mit dem gleichen Grad von Wahrscheinlichkeit als isomer angesehen werden können. In der Tat gelang es ihm, einwandfrei den Beweis zu erbringen, daß es ihm gelungen sei, zu zeigen:

1. Die Lösungen der drei Säuren sind ungleich, da sie sich auch bei vermutlicher Abwesenheit von Impfkeimen unverändert umkristallisieren lassen.

2. Es ist ihm gelungen, ungleiche Lösungsgemische von je zwei Säuren herzustellen.

---

[44]) Biilmann: B. **42** (1909), S. 182.
[45]) Nach Hausdorfer, Fock. Söldner und Böppild.
[46]) Jul. Meyer: Z. El. Ch. **17** (1911), S. 977.
[47]) Jul. Meyer: Z. El. Ch. **17**, S. 892; B. **44** (1911), S. 2967.
[48]) Stobbe: B. **43** (1910), S. 504.
[49]) Ostwald, B. C. Liebermann: B. **36** (1903), S 181; B. **23** (1890), S. 516; Bjerrum: ebenda B. **43** (1910), S. 571; J. Meyer: Z. El. Ch. **17** (1911), S. 981.
[50]) Stobbe und Reus: B. **44** (1911), S. 2735.
[51]) Jul. Meyer: Z. El. Ch. **17** (1911), S. 978.
[52]) Stobbe: B. **44** (1911), S. 2739.
[53]) Stobbe: A. **402** (1913), S. 187.

3. Die 58° und die 68° Säure erfährt beim Schmelzen eine chemische Veränderung derart, daß ein Gemisch von 68° und 42° Säure in flüssigem Zustand entsteht. Aus der 58° Säure entsteht ein Gemisch von 58° und 42° Säure.

4. Die Zusammensetzung der Gemische ist außer von der Natur der geschmolzenen Säuren gesetzmäßig abhängig von der Dauer und der Temperatur des Erhitzens der Schmelzflüsse, indem umso mehr 42° Säure erhalten wird, je höher und je länger man erhitzt. Daraus ergibt sich der Schluß, daß die Umwandlungen von 68° Säure (flüssig) ⟶ 42° Säure und die Umwandlung 58° Säure (flüssig) ⟶ 42° Säure Zeitreaktionen sind.

Auf Grund seiner Versuche sagt Stobbe: „Aus der Ungleichheit der Lösungen und Schmelzflüsse, aus der Existenz ungleicher Lösungs- und Schmelzflußgemische, aus den Gesetzmäßigkeiten bei der Umwandlung der Systeme Fest ⟶ flüssig und Fest ⟶ fest folgt unzweideutig, daß die Allo- und Isozimtsäuren (d. h. 68° Säure = Allo-, 58° und 42° Säure = Isozimtsäure) drei chemisch verschiedene Individuen sind. Die Allo- und Isozimtsäuren sind nicht drei Gattungen einer trimorphen cis-Zimtsäure. Jede für sich ist isomer mit der gewöhnlichen Zimtsäure (Fp. 133°).

Wichtig erscheint in diesem Zusammenhange, daß Stobbe die Ergebnisse seiner früheren optischen Untersuchungen in der gleichen Arbeit zurücknimmt, da er zu der Ueberzeugung kam, daß er in Wirklichkeit nur eine einzige Säure gemessen habe, da sich unter den Bedingungen des Versuches eine „Entmischung" der gemessenen Säureform ergeben mußte.

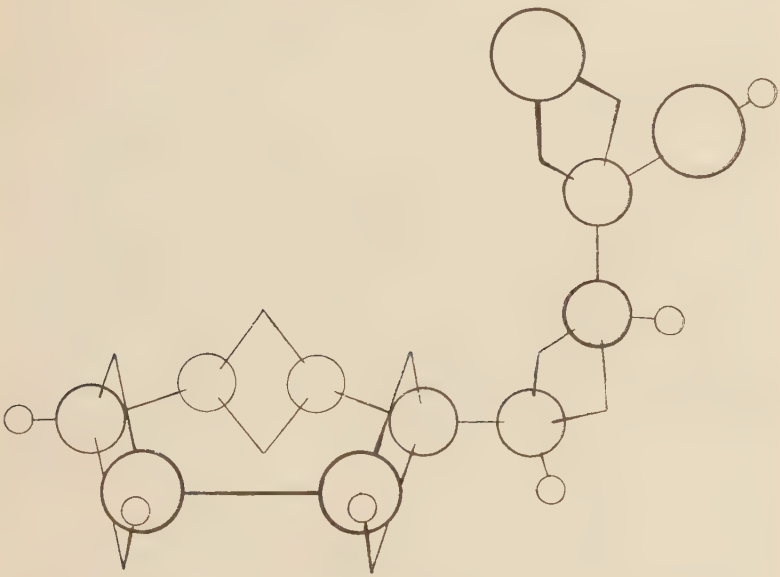
Als starker Gegenbeweis gegen die Annahme einer Isomerie der drei Säuren bleibt somit nur noch die gleiche Leitfähigkeit der drei Allozimtsäuren, die von verschiedener Seite bestätigt worden ist.

Es ist nun die Frage zu stellen, ist eine Isomerie der drei Säuren vorstellbar, die keine heute meßbare Veränderung der Leitfähigkeit hervorruft?

Auf Grund der heutigen Valenzlehre muß man zugeben, daß die Konstitution der Allozimtsäure zugunsten einer Polymorphie spricht, da diese eine Erklärung für das Vorliegen einer solchen für die drei Allozimtsäuren zuläßt. Allerdings sucht Stobbe durch besondere Annahme eine Isomerie in das Bereich der Möglichkeit zu rücken. Es ist aber unmöglich, mit den heute gebräuchlichen Formelbildern eine Isomerie der drei Allozimtsäuren bildlich wiederzugeben. Stobbe unterläßt es daher, sich näher über die von ihm angenommene Isomerie zu äußern.

Anders wird es aber, wenn wir nicht starr gerichtete Valenzkräfte annehmen, sondern die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß jedes Atom und jedes Molekül von Kraftfeldern umgeben ist, welche sich von Atom zu Atom in verstärkendem oder abschwächendem Sinne beeinflussen können. (Siehe Tabelle unter Nr. 85—90, 68 und 70 u. a.)

Eine Betrachtung des Molekülmodells der Allozimtsäure macht eine solche „Verschiebung“ von Kraftfeldern, die von dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der COOH-Gruppe ausgehen, und von



Kraftfeldern, die vom Benzolkern ausgehen, durchaus wahrscheinlich. Beide gemeinsam können die ihnen gegenüber liegende Aethylenbindung beeinflussen, soweit dies nicht bereits von den Restkraftfeldern der dieser gegenüber liegenden doppelten Bindung des O-Atoms bewirkt wird. Auch ist es leicht, an Hand des Modells einige Lagen zu finden, die eine hierauf beruhende Isomerie bedingen könnten. Da die physikalische Chemie aber noch weit davon entfernt ist, irgendwelche Zahlenwerte für die Kraftlinien zu geben, welche aus einem Atom oder Molekül hervorgehen, ist es müßig, irgendwelche Gleichgewichtslagen zu konstruieren, welche auf Grund größeren Energiegehalts, den das System erfordert, diesem oder jenem der drei Allozimtsäuren zukommen könnte.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei einer Isomerie der eben geschilderten Art die Leitfähigkeit der Lösung dieser Säuren verändert wird, da ja der elektropositive Wert des C-Atoms der COOH-Gruppe in keiner Weise bei keiner der drei Isomeren geändert wird. Mithin scheint eine Beweisführung mit Hilfe der Leitfähigkeit für oder gegen die Isomerie der drei Allozimtsäuren nach wie vor unmöglich zu sein, da den Bindungsverhältnissen zwischen der OH-Gruppe und dem C-Atom der COOH-Gruppe keinerlei Abbruch geschehen ist.

Ein Meßverfahren, welches die einzige Möglichkeit bietet, hier eine Isomerie oder Polymorphie nachzuweisen, kann nur durch folgende Ueberlegung gefunden werden.

In ausführlicher Weise war zu Beginn dieser Arbeit dargelegt worden, wie leicht der „Reaktionswert" einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der Aethylenreihe beeinflußt werden kann. Liegt hier eine Isomerie der eben geschilderten Art vor, so muß diese den Reaktionswert der doppelten Bindung beeinflussen. Wir haben also in der zeitlichen und rechnerischen Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit die Möglichkeit einen eindeutigen Beweis für das Vorhandensein einer Isomerie oder Polymorphie der drei Allozimtsäuren zu führen. Denn, wenn Polymorphie vorliegt, dann haben alle drei Säuren die gleiche Lösung, mithin auch gleiche Reaktionsgeschwindigkeit gegen Brom. Sind sie dagegen isomer, so muß es bei vorsichtigem Arbeiten möglich sein, drei verschiedene Lösungen zu erhalten, welche bei vorsichtigem Arbeiten verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen müssen. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß tatsächlich drei verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden wurden, die in einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge von der stabilen zur labilsten Säure besteht. Obwohl Mangel an Arbeitsstoff eine mehrfache Wiederholung der Versuche verbot, darf mit Sicherheit aus den Messungen gefolgert werden, daß die drei Allozimtsäuren drei isomere Stoffe darstellen, da inzwischen ein Analogiefall für die Isomerie der cis-Zimtsäuren aufgefunden worden ist.

Als die vorliegende Arbeit abgeschlossen war, erschien die Abhandlung von C. Weygand und A. Matthes über das p'-Methylchalkon[54]). Dieser Stoff von der Formel

$$C_6H_5 \,.\, CH : CH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \text{ (p)}.$$

Ist ein Zimtsäurederivat, in welchem die OH-Gruppe des Karboxyls (welche, wie die Leitfähigkeit zeigt, keinen Einfluß auf die Isomerieverhältnisse besitzt) der Zimtsäure durch die p'-Tolylgruppe ersetzt ist. Diese Veränderung des Moleküls läßt die Isomerieerscheinungen der drei cis-Zimtsäuren nicht nur unverändert, sondern erleichtert sogar das Studium der Isomerie, wie von Weygand und Matthes angegeben wird. Beim Arbeiten mit den genannten Stoffen müssen die gleichen Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, wie bei den Allozimtsäuren, da es eine Verseuchung des Raumes mit Impfkeimen der α-Form es bald unmöglich macht, die labilen Formen nach Wunsch zu erhalten. Die Beweise für eine Isomerie sind folgende:

1. Die drei labilen Formen dieses Stoffes ließen sich ebenso wie die Allozimtsäuren unverändert umlösen.

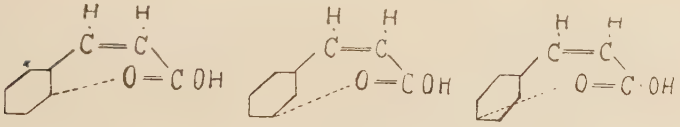
2. Beim p-Methylchalkon gelang sogar ein Isomeriebeweis chemischer Art, da die α-Form und die β-Form sich gegenüber Pikrinsäure nicht einheitlich verhalten.

---

[54]) C. Weygand und A. Matthes: A. **449** (1926), S. 29.

3. Es gelang sogar die Ueberführung der stabilen α-Form in die metastabile β-Form auf chemischem Wege über den Umweg einer Halochromieverbindung hinweg: $=C-CO\ldots HX$. Dieser Beweis läßt sich bei der Zimtsäure nicht durchführen. Man kann jedoch rückschließen, daß auch bei der Zimtsäure α- und β-Form nicht nur im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen, sondern durchaus zwei isomere Formen sind. Auf die γ-Form ließen sich diese Versuche nicht übertragen, da sich diese als zu labil erwies. Die Anführung dieser Beweise mag genügen, da sie durch meine Messungen an der Allozimtsäure ergänzt werden.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse anzuführen, daß auch Weygand und Matthes sich die Isomerie so vorstellen, daß die Restaffinität des Sauerstoffs sich an das Restkraftfeld der gegenüber liegenden Phenylgruppe heftet und daß die Festigkeit dieser Bindung bei der γ-, β- α-Form stufenweise anwächst. Die beiden Verfasser gehen sogar soweit, daß sie die Möglichkeit erörtern, die Restaffinität des Sauerstoffatoms sei örtlich auf die Phenylgruppe gerichtet, d. h. daß das Sauerstoffatom vorzugsweise mit einem bestimmten Kohlenstoffatom der Phenylgruppe im Affinitätsaustausch steht, dann würden sich genau drei Zuordnungsmöglichkeiten ergeben, die einem Ringschluß nach ortho-, meta-, und para-Stellung entsprechen würden.



Obwohl diese Hypothese gewagt erscheint, so ist sie dennoch nicht ohne Interesse, wenn man auf Grund dieser Anschauungen die Vergleichszahlen auf der Tabelle unter Nr. 85, 86, 87 betrachtet. Diese zeigen für Chlor-α-Bromzimtsäure eine Gewichtszunahme durch Aufnahme von Brom im Dunkeln, wenn das Clor in

o	steht, von	1,4	Gewichtsprozent,
in m		2,2	„ „
in p		50,3	„ „

wenn 61,18 % Gewichtszunahme der thoretisch anzulagernden Brommenge entsprechen würden. D. h. bei der trans-Form dieser Säure ergibt sich bei der Besetzung des o-, m-, p-Kohlenstoffes mit einem negativen Substituenten eine gewissermaßen bevorzugte Stellung, in der der Reaktionswert der Aethylenbindung ganz erheblich steigt. Wäre die Angabe von Weygand und Matthes auch auf die cis-Form des eben genannten Stoffes übertragbar, so müßten die negativen Restfelder des dem Benzolkern zugewendeten Sauerstoffatoms an das o-, m- oder p-Kohlenstoffsystem gebunden sein. Durch die Addition von Cl^- an o-, m- oder

p- müßte sich der Einfluß dieses Substituenten auf die Restkraftfelder in irgendwelcher Weise zeigen. Die Tabelle zeigt aber unter Nr. 88, 89, 90

Allo-o-Chlor-α-Bromzimtsäure	58,2 %
„ m „ „ „ „	45,2 %
„ p „ „ „ „	52,6 %

Gewichtszunahme, wenn 61,18 % der thoretisch anzulagernden Brommenge entsprechen.

Hieraus geht hervor, daß im Gegensatz zur trans-Form, bei der cis-Form alle Stellen fast gleichwertig sind. Im Falle der Allo-Chlor-α-Bromzimtsäure scheint demnach die Restvalenz kaum auf einen bestimmten Ort gerichtet zu sein. Es muß aber zugegeben werden, daß mit diesen wenigen Zahlen kein Beweis geführt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit muß noch eine weitere Angabe von Weygand und Matthes erwähnt werden: Außer den Allozimtsäuren und den drei p'-Methylchalkonen gibt auch das α-Brom-β-Aethoxychalkon $C_6H_5 . C . (OC_6H_5) : CBr . CO . C_6H_5$ nach Gillet ebenfalls drei Formen[55]). Wir kennen also nach Weygand und Matthes bisher drei Stoffe, die in drei Formen auftreten, denen die Atomgruppierung

$$C_6H_5 . C \quad C . C \quad O$$
$$\quad | \quad | \quad |$$

zugrunde liegt:

3 cis-Zimtsäuren	Schmelzpunkt	68 °, 58 °, 42 °
$C_6H_5 . CH{=}CH . COOH$		
3 p'-Methylchalkone	„	„ 75 °, 56 °, 45 °
$C_6H_5 . CH{=}CH . CO . C_6H_4 . CH_3$ (p)		
3 α-Brom-β-Aethoxychalkone	„	„ 76 °, 73 °, 65 °
$C_6H_5 . C . (OC_6H_5) = CBr . CO . C_6H_5$		

Die Gleichheit im Verhalten dieser drei „Triaden" führt Weygand auf folgende Atomgruppierung zurück, die allen gemeinsam zu sein scheint:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad | \\ -C-C=O \\ \quad\quad\quad \| \\ -C-C_6H_5 \end{array}$$

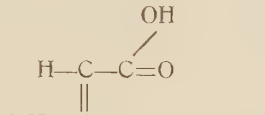
Besteht diese Anschauung zu Recht, so dürfte es nicht ausgeschlossen sein, daß sich die Zahl der in drei isomeren Formen auftretenden Stoffe bald vermehrt. So wäre es z. B. vielleicht nicht erfolglos, bei den stereoisomeren β-Arylzimtsäuren nach labilen Isomeren zu suchen. Eine α-Form und eine β-Form dieses Stoffes wurde von Stoermer und Friderici beschrieben[56]):

$$C_6H_5 . C . (C_6H_4 . OCH_3) = CH . COOH.$$

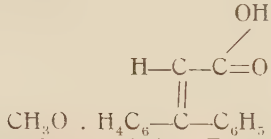
---

[55]) Bull. Soc. Chim. Belg. **33** (1924), S. 377—388; C. r. **178** (1924), S. 948.
[56]) Stoermer und Friderici: B. **41** (1908), S. 327.

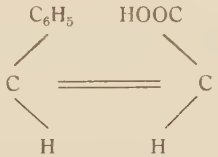
Die trans-Form würde dieses Formelbild haben:



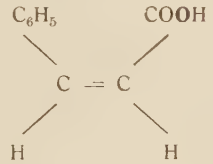
während die cis-Form folgendermaßen aussehen dürfte:



Mit dieser Annahme und dem Ergebnis der von mir in experimentellen Teil beschriebenen Messungen kann auch die von Baker [57]) gegebene Theorie der ex- und en-Isomerie für die Allozimtsäuren als entbehrlich gelten. Nach Becker sollte die 68 ° Allozimtsäure durch die Formel



als „en"-Isomeres zu betrachten sein, während die „ex"-Form der Isozimtsäure (58 ° und 42 ° Allozimtsäure) zukommen sollte:



Die „en"-Form, sollte die beständigere Form sein, da sie die Doppelbindung gewissermaßen schützt. Die „ex"-Form muß, da sie ungeschützt ist, schneller mit Brom reagieren.

Experimenteller Teil.

Die benutzten Chemikalien und ihre Reinigung.

Brom ist als außerordentlich angreifender Stoff bekannt. Da sich diese Eigenschaft mit zunehmender Reinheit voraussichtlich steigert, hielt ich es für erforderlich, mich mit allen Faktoren vertraut zu machen, welche die Genauigkeit meiner Messungen beeinträchtigen könnten. Es mußte angenommen werden, daß das Brom in

[57]) Baker: Chem. News **103** (1925).

Nebenreaktionen eingehen könnte denen zufolge sich namentlich bei Lichtreaktionen Komplikationen einstellen würden, welche die Richtigkeit der Messungen für die beabsichtigten Vergleichszwecke und die daraus zu ziehenden Schlüsse zweifelhaft erscheinen lassen könnten. Leider sind bisher nur wenige Angaben über die Art und das Ausmaß derartiger Einwirkungen von Brom gemacht worden.

Nach den Untersuchungen von W. Herz und B. Mylius sind in dem käuflichen Brom Verunreinigungen enthalten, welche eine erhebliche katalytische Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen. Da diese mit steigender Reinheit des Broms naturgemäß abnimmt, so mußte versucht werden, ein Brompräparat herzustellen, welches eine hierauf beruhende Fehlerquelle unter allen Umständen ausschloß. Das Präparat sollte zum mindesten folgenden Bedingungen entsprechen:

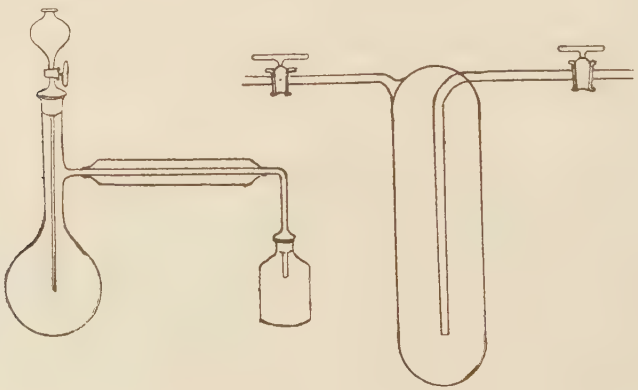
1. Das Brom darf nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen,
2. muß wasserfrei sein,
3. chlorfrei sein,
4. jodfrei sein,
5. es darf keine Bromkohlenwasserstoffe enthalten.

Diese sind die Hauptverunreinigungen im Brom, welchen die Möglichkeit einer merklichen Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit zugeschrieben werden kann.

Dementsprechend wurden mehrere Präparate hergestellt, von denen diese Reinheit erhofft wurde.

1. Präparat.

Technisches Brom wurde in einem eigens dazu hergestellten Fraktionierkolben (a) über KBr destilliert, hiervon zweimal die mittlere Fraktion aufgefangen und durch achtmaliges Umkristallisieren in einem geschlossenen Glasgefäß (b) gereinigt:



a b

Das Gefäß b wurde zu zweidrittel mit der aufgefangenen Bromfraktion gefüllt und an einem Drahtbügel in eine Kältemischung getaucht. Von der Glaswand setzte langsam eine Kristallisation des Broms ein. Der die Verunreinigungen enthaltene Kern wurde abgesaugt, worauf durch Eintauchen in warmes Wasser die Wasser enthaltende Bromschicht an der Gefäßwand abgeschmolzen und die Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieser Vorgang wurde achtmal wiederholt. Die weitere Reinigung geschah durch eine Destillation im Apparat a über BaO (Kahlbaum) und ZnO (dieses durch Verglühen von reinem Zinknitrat gewonnen) und durch eine zweite Destillation über Phosphorpentoxyd zur möglichst weitgehenden Entfernung von Wasser.

2. Präparat.

Ein weiteres Präparat, welches mehr Gewähr für eine völlige Entfernung der Bromkohlenwasserstoffe gab, wurde wie folgt dargestellt:

Zur Entfernung anhaftender Dämpfe vorsichtig getrocknetes reinstes Kaliumbromid wurde mit der äquivalenten Menge reinen Kaliumbichromats verrieben und in den Fraktionierkolben a geschüttet. Darauf wurde durch einen eingeschliffenen Tropftrichter die zum Freimachen des Broms nötige Menge mäßig verdünnter, reinster Schwefelsäure zugetropft. Die Reaktionswärme genügte zum Uebertreiben des Broms. Der Rest wurde durch Erwärmung von außen überdestilliert. Das in einer Kältemischung aufgefangene Brom wurde über BaO (Kahlbaum) und ZnO (durch Verglühen von reinem Zinknitrat gewonnen) 24 Stunden lang stehen gelassen und dann destilliert, wobei nur die mittlere Fraktion aufgefangen wurde. Die weitere Entwässerung wurde nun in der Weise ausgeführt, daß das Präparat solange einer Temperatur von — 6° ausgesetzt wurde, bis keine Abscheidung von Kristallen an den Gefäßwandungen in der Höhe der Oberfläche des Broms mehr erfolgte. Diese Art der Reinigung zog ich der Trocknung durch Phosphorpentoxyd vor. Es zeigte sich, daß selbst ein Brompräparat „garantiert rein" der Firma Merk auf diese Weise noch von H_2O befreit werden konnte.

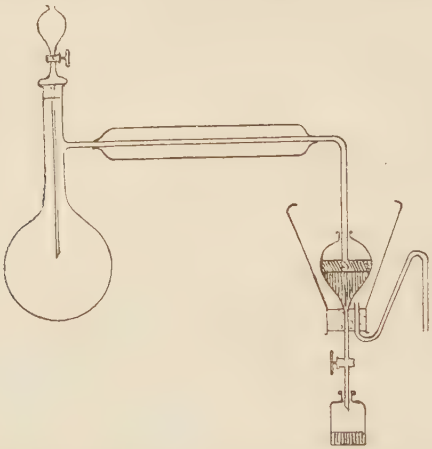
Hatte sich in kleineren Mengen des Kaliumbichromats Chlor nicht nachweisen lassen, so ergab doch die Prüfung einer größeren Menge einen recht erheblichen Chlorgehalt. Dieses Brompräparat wurde daher beiseite gestellt, da sich ein besserer Weg zur Reindarstellung von Brom fand.

3. Präparat.

Ein vielleicht bekannter Weg zur Gewinnung kleiner Mengen eines Brompräparates von hoher Reinheit, der bisher in der Literatur nicht angegeben zu sein scheint, ist folgender:

Man verreibt äquivalente Mengen der sehr leicht rein erhältlichen Salze Bromkalium und Kaliumpermanganat und macht das

Brom durch Hinzutropfen von mit aq. dest. verdünnter reinster Schwefelsäure, welche man durch mehrstündiges Kochen von allen oxydierbaren Stoffen befreit hat, frei. Die Anwendung der hierzu berechneten Menge H_2SO_4 empfiehlt sich, damit möglichst viel des sich bildenden Kaliumsulfates in Lösung gehalten bleibt. Die Anwendung der im Vorliegenden beschriebenen Versuchsanordnung dürfte sich als vorteilhaft erweisen, da sie leicht verbessert werden kann. Sie sei deshalb nur in ihrer einfachsten Form wiedergegeben.



Zur Ausführung des Versuches verfährt man folgendermaßen: Das in einer Reibschale gut durchgemischte Produkt aus Kaliumbromid und Kaliumpermanganat wird in den Destillierkolben geschüttet und gut durchfeuchtet. Darauf wird der eingeschliffene Tropftrichter auf den Kolben gesetzt und halb verdünnte reinste Schwefelsäure langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich rasch und diese Wärme reicht aus, um das Brom in die Vorlage zu treiben. Durch schnelleres oder langsameres Zutropfen kann man die Geschwindigkeit des Uebergehens gut regeln. Am Ende der Reaktion erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbad und erhält so eine quantitative Ausbeute an Brom. Das überdestillisierende Brom wird durch einen kleinen Kühler rasch unter den Siedepunkt abgekühlt und in eine Vorlage geleitet, die aus einem stark gekühlten Tropftrichter besteht, welcher zum Teil mit reinster konzentrierter Schwefelsäure angefüllt ist. Hier kühlt sich das Brom weiter ab und verliert den größten Teil seines Wassergehaltes, während es sich am Boden ansammelt. Von Zeit zu Zeit wird durch Oeffnen des Hahnes das Brom in die Vorratsflasche abgelassen. Das Kühlgefäß besteht aus einem weithalsigen Erlenmeyerkolben, dessen Boden durch Leersaugen der Flasche zertrümmert ist. Nach Durchführung des Tropftrichters wird der Hals mit zwei halben Korken

geschlossen und gut abgedichtet, nachdem vorher noch ein Heber zum Entfernen des Wassers aus der Kältemischung hindurchgeführt worden ist. Das erhaltene Destillat wird mit Schwefelsäure gut durchgeschüttelt, um das mit übergegangene Wasser weitgehend zu entfernen, darauf zur Entfernung von Chlor und des größten Teils der Schwefelsäure über KBr destilliert. Eine weitere Destillation über BaO (Kahlbaum) und ZnO (durch Verglühen von reinem Zinknitrat gewonnen) entfernt den Rest der Schwefelsäure und vorhandenes Jod. Von dem letzten Destillat wurde die mittlere Fraktion für Versuchszwecke aufgefangen. Als auch dieses Präparat einer Temperatur von — 6° ausgesetzt wurde, zeigten sich ebenfalls an der Gefäßwand in Höhe der Oberfläche des Broms Kristalle, die offenbar von auskristallisiertem Wasser herstammten. Nach mehrmaligem Umgießen in trockene, reine Flaschen verschwand diese Verunreinigung.

Das so erhaltene Brom ist leichtflüssig und von hellrotbrauner Farbe. Das Arbeiten mit der oben angegebenen Apparatur ermöglichte es, sämtliche Maßnahmen mit den geringsten Verlusten vorzunehmen. Dementsprechend war auch die Belästigung durch Bromdämpfe kaum merkbar. Alle in dieser Arbeit angeführten Versuchsreihen wurden, soweit sie zu Vergleichszwecken dienten, mit diesem letzten Präparat ausgeführt. Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes erfolgte mit Präparat 1. Es bedarf keines besonderen Hinweises, daß derartige Reinigung von Chemikalien in einem säure- und dampffreien Raum ausgeführt werden müssen und auch ausgeführt wurden.

Zimtsäure. Die von uns benutzte Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° wurde zunächst synthetisch dargestellt, später wurde ein Kahlbaumsches „reines" Präparat benutzt. Beide wurden in destilliertem Wasser mehrmals umkristallisiert, da die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln so groß ist, daß diese als Lösungsmittel zum Umkristallisieren wenig geeignet sind. Die Präparate hatten den genauen Schmelzpunkt von 133°.

Allozimtsäure. Die Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68°, welche von mir benutzt wurde, stammt von Prof. Jul. Meyer, welcher sie synthetisch aus Phenylpropiolsäure durch Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium nach Paal gewonnen hatte. Leider besaßen wir nur wenige Gramme von diesem Stoff, so daß die Untersuchungen nicht den Umfang annehmen konnten, der vielleicht erwünscht gewesen wäre.

Zum Reinigen konnte nur der Weg des Umkristallisierens in Wasser beschritten werden, da alle anderen Methoden (z. B. über das Anilinsalz) eine geringe Ausbeute an reinem Stoff befürchten ließen und organische Lösungsmittel sich als ungeeignet erwiesen, da sich die Allozimtsäure darin sehr leicht löst.

Die Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68° beträgt in reinem Wasser nach Jul. Meyer[58]) nur

bei T = 18°	6,88 g im Liter
„ „ = 35°	11,14 „ „ „
„ „ = 55°	18,45 „ „ „

d. h. reines Wasser ist als Lösungsmittel zum Umkristallisieren der Allozimtsäure genau so gut geeignet wie bei der Zimtsäure.

Die Umkristallisation wurde so ausgeführt, daß das vorhandene Material in ein großes Becherglas mit Wasser von 60° geschüttet wurde, worauf der in Lösung gegangene Anteil durch ein Filter in ein in Eiswasser stehendes Gefäß gegeben wurde. Die sich schnell ausscheidende Säure wurde abfiltriert und die Mutterlauge, soweit angängig, zur Lösung neuer Proben der umzukristallisierenden Säure benutzt. Als Rückstand blieb ein nur langsam kristallisierendes Oel, welches den Geruch der Zimtsäure hatte. Es wurde nicht näher untersucht.

Die 58°-Säure. Aus dem Präparat der 68°-Säure stellte ich auch die 58°- und die 42°-Säure her, was einige Schwierigkeiten bot, da der von mir benutzte Raum des Laboratoriums durch das Arbeiten mit der 68°-Säure mit Impfkeimen „verseucht" war, welche die Umwandlung in die labileren Säuren stark behinderten[59]). Biilmann weist zum ersten Mal auf diese Tatsache hin. Ich arbeitete deshalb im geschlossenen Rohr, um nach der Vorschrift von Biilmann[60]) zunächst die 42°-Säure zu erhalten. Nach dieser Vorschrift soll man eine Spur der 68°-Säure im geschlossenen Rohr auf 105° erhitzen und dann rasch abkühlen. Beim Erstarren soll dann die Säure mit dem Schmelzpunkt 42° herauskomen. Merkwürdigerweise erhielt ich nur die 58° Säure trotz tagelanger Wiederholung des Versuches. Vielleicht hat das Tageslicht (die Versuche wurden am Fenster vorgenommen) einen Einfluß auf die Bildung der Isomeren. Zu diesem Eindruck kam ich u. a., da am gleichen Platz, unter gleichen Bedingungen im „Schmelzpunktröhrchen" vorgenommene Versuche ebenfalls nur die 58°-Säure ergaben. Mit dem so erhaltenen Impfstoff wurde ein Präparat der 58° Säure für Versuchszwecke hergestellt. Der Schmelzpunkt wurde kontrolliert und bestätigt.

42°-Säure. Die Versuche zur Gewinnung der 42°-Säure wurden fortgesetzt. Es wurde jetzt in einem anderen Raum des Laboratoriums gearbeitet, in welchem ich noch keine Versuche vorgenommen hatte. Außerdem wurde Arbeitsgerät benutzt, welches nicht in dem alten Arbeitsraum gestanden hatte. Zu allem Ueberfluß wurde auch die Kleidung geändert. Statt des geschlossenen wurde ein offenes Rohr benutzt. Die Allozimtsäure von Fp. 68° wurde nur bis zum Schmelzen erhitzt und darauf in einer

[58]) Jul. Meyer, Z. El. Chem. **17**, 978 (1911).
[59]) Biilmann, B. **42**, 1443 (1909).
[60]) Biilmann, B. **42**, 1445 (1909).

Kältemischung gekühlt. Aber auch hier gelang es nur, die 58 °-Säure zu erhalten. Ich wurde dadurch in der Ansicht bestärkt, daß vielleicht doch Lichteinflüsse bei der Bildung von labilsten Formen mitsprechen. Es sei in diesem Zusammenhang an die Versuche von Michael und Smith erinnert, obwohl deren Versuche von anderen Beobachtern nicht bestätigt werden konnten, bei welchen sie „eine größere Ausbeute an der Alloverbindung aus Zimtsäure zu erhalten hofften, wenn sie bei ihren Versuchen die violetten Strahlen absorbieren würden“ [61]). Jedenfalls nahm ich noch in der folgenden Nacht die Versuche bei schwächster künstlicher Beleuchtung auf und bekam die 42 °-Säure in dem gleichen Raum sofort bei der ersten vorgenommenen Schmelze. Der Schmelzpunkt wurde zweimal bestätigt.

Das hiermit im unterkühlten Zustande geimpfte Material zeigte den gleichen Schmelzpunkt, welcher an zwei Proben bestätigt wurde.

Lösungsmittel. Die Auswahl des Lösungsmittels bedurfte einiger Ueberlegung, da dieses, wie bereits erwähnt, einen großen Einfluß auf die Reaktion hat. Da das Brom sehr aggressiv ist, war es geboten, ein wenig dissozierendes und in seiner Konstitution einfaches Lösungsmittel zu benutzen, da in diesem eine etwaige Einwirkung des Broms leichter zu übersehen ist.

Nach L. Bruner und Vorbrodt [62]) ist der Einfluß des Lösungsmittels auch auf den Gang der Reaktion von sehr großem Einfluß. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution in den Kern oder in die Seitenkette wird dabei durchaus individuell durch das angewandte Lösungsmittel beeinflußt. Allgemein zeigte sich, daß wenig ionisierende Lösungsmittel, besonders CS_2 und CCl_4, die Reaktion in die Seitenkette fördern, ionisierende dagegen die Kernsubstitution begünstigen, wobei vorhandener oder gebildeter HBr allem Anschein nach die wesentliche Vermittlerrolle zu erfüllen hat.

Zur engeren Wahl kam daher nur

CS_2, CCl_4, H_2O und $CHCl_3$.

Für alle vier lagen Erfahrungen vor.

Für CS_2 hatten Herz und Mylius festgestellt, daß dieses die Reaktionsgeschwindigkeit hundertmal schneller als $CHCl_3$ verlaufen läßt. Die bei ihren Messungen auftretenden Fehler waren recht erheblich. Diese Erfahrung, sowie die Tatsache, daß schwefelhaltige Verbindungen photoaktiv sind, ließ befürchten, daß stärkerer Lichteinfluß die Messung sehr erschweren würde. Außerdem mußte bei CS_2 mit einer gewissen Zersetzlichkeit, zum mindesten beim Zuschmelzen der Rohre, gerechnet werden, wodurch gewisse Komplikationen eintreten konnten.

Als geeignet erschien Tetrachlorkohlenstoff. Leider sprachen auch bei diesem Lösungsmittel die gemachten Erfahrungen gegen seine Verwendung bei der Bromierung des Systems Brom-Zimt-

[61]) Michael und Smith, Am. Chem. Journ. **39.**
[62]) L.Bruner und J. Vorbrodt, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1909, 221.

säure. Herz und Mylius stellten in CCl_4 eine drei- bis vierfache Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen $CHCl_3$ fest, daneben aber starke Störungen im Verlauf der Reaktion, die genaue Berechnungen unmöglich machten.

Auch Sudborough (loc. cit.) mußte bei seinen Werten bei Anwendung von CCl_4 als Lösungsmittel starke Schwankungen in der Konstanz feststellen.

Weit deutlicher wendet sich Plotnikow gegen CCl_4 als Lösungsmittel. Er stellt in dem System $CCl_4 + Cl_2$ im Licht starke Schwankungen des Cl-Gehalts fest — die Cl_2-Konzentration sollte sich vor der Uviollampe innerhalb 10 Stunden bis um 25 % vermindern — und prägt hierfür den Begriff der „periodischen Lichtreaktion“ [63]). In jüngster Zeit wiederholt er diese Ansicht und weist darauf hin, daß auch Moser bei Bromlösung in CCl_4 bei Lichteinwirkung ein Schwanken des Bromgehalts festgestellt hat. Er verallgemeinert diese Erscheinung mit der von ihm und Padoa gemachten Feststellung, daß die Wirkung des weißen Lichtes geringer ist, als die Summe des farbigen Lichtes, aus dem sich das weiße Licht aufbaut und setzt den Vorgang in Parallele zu den Angaben von Blauuw und Koningsberger, welche periodische Schwankungen bei der Geschwindigkeit des Pflanzenwachstums bemerkten [64]) und den Vorgängen, die Predwoditelew und Metschajewa bei Farbstoffausbleichungen feststellten [65]).

Da die Möglichkeit einer Schwankung in der Reaktionsgeschwindigkeit auch in der übrigen Chemie nicht abgelehnt wird — K. C. Vraraghawa z. B. bringt 1923 eine Stunde über „rhythmische Reihen chemischer Umsetzung“ zur Erklärung des Liesegang'schen Phänomens — sah ich von einer Verwendung von CCl_4 als Lösungsmittel ab, obwohl ich mich mit der von Plotnikow geäußerten Ansicht in keiner Weise befreunden konnte. Auf jeden Fall hätten aber bei einer Verwendung von CCl_4 zeitraubende Gegenfeststellungen gemacht werden müssen. Leider fand ich erst, als die Versuche bereits im Gange waren, zufällig einen Literaturhinweis, wonach es durchaus möglich ist, ein CCl_4-Präparat herzustellen, welches die genannten Erscheinungen nicht zeigt. Das periodische Schwanken der Cl_2-Konzentration im Licht ist lediglich auf gewisse Verunreinigungen zurückzuführen, welche bei einer Lichtbestrahlung in Gleichgewichten reagieren [66]). Gleiches wird man beim Brom annehmen können.

Als weiteres, wenig dissozierendes Lösungsmittel kam H_2O in Frage. Mit diesem Lösungsmittel hatten E. Barrett und A. Lapworth gearbeitet und seine Ungeeignetheit zu erkennen gegeben [67]).

---

[63]) Plotnikow, Allgem. Photochemie S. 80/81 (1920).
[64]) Lit. bei Plotnikow, Z. f. Physik, **32**, 942 (1925).
[65]) Plotnikow, Z. phys. Chem. **120**, 295 (1926).
[66]) H. Grüss Z. El. Chem. **29**, 144 (1923).
[67]) E. Barrett und A. Lapworth, Proc. Chem. Soc. **23**, 18/19 (1907).

Eine Bestätigung gaben Read und Williams durch die Feststellung, daß Brom-Zimtsäure in H_2O Dibromid und Bromhydrin im Verhältnis 5 : 1 [68]) ergeben.

Es blieb somit allein Chloroform, von dem bisher keine Beanstandungen für seine Verwendung zu reaktionskinetischen Messungen beim Bromierungsvorgang bekannt geworden sind. Auch die Tatsache, daß es sich leicht reinigen läßt und nach Herz und Mylius die Reaktionsgeschwindigkeit günstig beeinflußt, d. h. langsam verlaufen läßt, bestimmten mich dazu, dieses Lösungsmittel zu verwenden.

Chloroform. Im Handel erhältliches Chloroform wurde mehrfach vorsichtig destilliert, nachdem es vorher durch mehrstündiges Kochen mit Calziumchlorid am Rückflußkühler entwässert worden war. Nur die mittlere Fraktion wurde aufgefangen und über Kalziumchlorid aufbewahrt. Späterhin gewann ich das Chloroform, welches bereits im Reaktionsgefäß als Lösungsmittel gedient hatte, zurück.

Das von mir benutzte Chloroform genügte folgenden Bedingungen:

1. Es durfte nicht erstickend riechen und
2. beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.
3. Wasser mit Chloroform geschüttelt durfte Lackmus nicht färben, oder mit Silbernitrat eine Trübung ergeben.
4. Wasser mit Chloroform geschüttelt durfte nach Versetzen mit $AgNO_3$ und Jodzinkstärkelösung weder Chloroform färben noch Stärke bläuen.
5. Konzentrierte Schwefelsäure mit Chloroform geschüttelt darf keine Färbung ergeben.
6. Chloroform und benzolisches Anilin durfte keine Trübung zeigen.
7. Alkoholfreies Chloroform darf $KMnO_4$ nicht entfärben.
8. Alkoholfreies Chloroform darf Neßlersches Reagenz nicht färben.

Die Versuchsanordnung.

Meine Versuchsanordnung wählte ich angesichts der großen Empfindlichkeit der Reaktion so einfach wie möglich, um etwaige Nebenreaktionen leichter beobachten zu können. Einige solche wurden auch gefunden.

Nachdem die Bedingungen festgelegt waren, unter denen die Versuche reproduzierbar verliefen, bot die zeitliche Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der hier beschriebenen Versuchsanordnung keine Schwierigkeit.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden in einem Thermostaten bei 25° ausgeführt. In Ermangelung einer Dunkelkammer wurde dieser an einem dunklen Platze des Laboratoriums aufgestellt und mit einem gutschließenden Deckel zugedeckt. Rührwerk und Lichtleitung wurden lichtdicht hindurchgeführt.

---

[68]) Read und Williams, Journ. Chem. Soc. **117**, 359 (1920).

Als Reaktionsgefäß wurde nicht, wie sonst üblich, eine größere Flasche mit gutschließendem Stopfen benutzt, welcher dann von Zeit zu Zeit Proben entnommen werden, da ich gegen ein derartiges Verfahren bei meiner Reaktion Bedenken hatte, da mit einer Konzentrationsänderung durch Verdampfen von Brom oder Chloroform gerechnet werden mußte. Daher zog ich es vor, große, helle, zu Ampullen ausgezogene Reagenzgläser zu benutzen, die sich schnell zuschmelzen lassen und durch ein Drahtgestell im Thermostaten festgehalten wurden. Vor dem Gebrauch wurden die Gläser mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, darauf zur Entfernung der Alkalischicht mit Wasserdampf ausgeblasen, darauf im Trockenschrank bei 150° getrocknet und bis zur Füllung in einem Chlorkalziumexsikkator aufbewahrt. Es wurde dafür Sorge getragen, daß die Güte des Glases (Thüringer Geräteglas) für die Reihen, die miteinander verglichen werden sollten, stets gleich blieb, da ja der Einfluß der Gefäßwandungen und deren Größe auf Reaktionen bekannt ist. Wie groß diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art und Zusammensetzung der Gefäßwandung sein kann, zeigen die im allgemeinen Teil beschriebenen Versuche von W. Norrish.

Lichtquelle. Für die Ausführung von Versuchen bei farbigem Licht bot sich nur eine Möglichkeit, die sich jedoch bewährt hat. In den Thermostaten wurde ein großer Zylinder gestellt, in welchen ausgesuchte, farbige Lampen der Firma Osram (zu 50 Kerzen) gehängt wurden. Um die Lichtintensität abzuschwächen, wurde vor die in dem Zylinder hängende Lampe eine andere als Widerstand vorgeschaltet. Die Rohre mit dem Reaktionsgemisch wurden bei den Lichtversuchen um den Zylinder herumgehängt, wodurch ein gleichmäßiger Abstand von der Lichtquelle erzielt wurde.

Die Zimtsäurelösung stellte ich in einem geeichten Meßkolben her. Während der Dauer der Versuche veränderte sich diese Lösung im Gegensatz zu der später beschriebenen Bromlösung nicht. Sie konnte daher für mehrere Versuchsreihen auf einmal hergestellt werden. Sie wurde im Dunkeln aufbewahrt.

Die Bromlösung hingegen mußte unmittelbar vor jedem Versuch bei künstlichem Licht unter möglichster Vermeidung direkter Bestrahlung frisch hergestellt werden. Durch rasche Titration wurde zunächst der ungefähre Bromgehalt festgestellt, die Lösung darauf schnell auf die gewünschte Konzentration gebracht. Eine genaue Titration erfolgte erst, wenn die Ampullen in Thermostaten hingen. Die Herstellung der Lösung, die nur kurze Zeit in Anspruch nahm, konnte bei elektrischem Licht ausgeführt werden, da die kurze Bestrahlung der Lösung von Brom in Chloroform durch elektrisches Licht nicht stark genug war, um eine Photoreaktion in Gang zu bringen. Auch die bei dem fertigen Reaktionsgemisch beobach-

tete photochemische Nachwirkung wurde nicht beobachtet, wenn die Bromlösung allein vor dem Mischen mit Licht bestrahlt worden war. Hiervon wird später ausführlich gesprochen werden.

Das Reaktionsgemisch. Das weitere Arbeiten erfolgte bei rotem Licht. Entsprechende Mengen Brom- und Zimtsäurelösung wurden mittels Pipetten den Vorratsflaschen entnommen und in einer braunen Flasche vereinigt, darauf durch leichtes Umschwenken gemischt. Das weitere Arbeiten mußte sehr gleichmäßig und rasch erfolgen.

Das Ansetzen der Versuche. Die auf die beschriebene Art vorbereiteten Ampullen lagen bereit und wurden mit Hilfe einer geeichten Pipette rasch gefüllt und sofort abgeschmolzen. Darauf wurden die Rohre in den auf 25° eingestellten Thermostaten gehängt und dieser mit dem Deckel verschlossen. Das Einfüllen mit Hilfe von geeichten Pipetten zog ich dem Hineintitrieren vor, weil dies erstens ein bedeutend genaueres, schnelleres und dann aber vor allem ein sauberes Arbeiten gewährleistet. Nicht zu vergessen ist der Vorzug, daß bei Benutzung von Pipetten ein mehrmaliges Gießen und die dadurch bedingte Mischung mit Luft vermieden wird. Hierdurch können Ungleichheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch Aufnahme von Luftsauerstoff entstehen, vermieden werden.

Die Titration. In bestimmten Zeitabständen wurde eine Ampulle aus dem Thermostaten herausgenommen und unter Jodkali-Lösung zertrümmert, darauf das durch unverbrauchtes Brom freigemachte Jod mittels n/100 Natriumthiosulfat titriert. Die Jodkalilösung kann mehrfach benutzt werden. Sie wurde nach jeder Titration filtriert, da sich jedesmal von der zugesetzten löslichen Stärke geringe Mengen ausschieden, an denen das Jod sehr fest haftete. Das am Boden liegende Chloroform wurde nach jedem Versuche entfernt. Eine genaue Titration, in der angegebenen Weise erfordert einige Uebung, wenn geringe Mengen Brom festgestellt werden sollen, wie es in den Versuchen dieser Arbeit geschehen mußte. Herz und Mylius wiesen bereits darauf hin, daß das bei der Reaktion gebildete Dibromid in Gegenwart von Jodkalium rückwärts in Brom und Zimtsäure zerfällt. Das System Brom-Zimtsäure ist homogen und führt zu einem Gleichgewicht[69]). Herz und Mylius fanden, daß der Zerfall des Dibromides in Chloroformlösung nicht etwa an frei gewordenem Brom nachweisbar ist. Er kann also nur sehr gering sein. In Gegenwart von Jodkalium wird jedoch die Spur freigewordenen Broms durch dieses entfernt, mithin das Gleichgewicht gestört, wodurch neue Spuren Brom frei werden können. Diese Gegenreaktion verläuft aber so langsam, daß man sie beim Titrieren vernachlässigen kann, da ein deutlicher Endpunkt für die erste Titration eintritt. Meine Versuche bestätigen diese Angaben von Herz und Mylius. Störend beim Arbeiten mit geringer Brom-

[69]) Bauer, Journ. f. prakt. Chem. (2), 72, 201.

konzentration ist der Umstand, daß das freigemachte Jod nach dem Verteilungssatze sich vorwiegend in dem am Boden liegenden Chloroform löst und von diesem nur schwer wieder an die darüber stehende Jodkaliumlösung abgegeben wird. Durch starkes Rühren während der Titration kann man aber diese zu Ende führen, ehe eine Bläuung der zugesetzten Stärke durch die Gegenreaktion befürchtet werden muß. Einige Uebung gibt hierin die nötige Sicherheit.

Die Reaktion $C_6H_5 . CH = CH . COOH + Br_2 = C_6H_5 . CHBr . CHBr . COOH$ verläuft bimolekular, wie dies von Herz und Mylius, Sudborough, Moser, Plotnikow u. a. gezeigt worden ist. Das gebildete Gleichgewicht der Reaktion ist soweit nach der linken Seite verschoben, daß man diese als praktisch zu Ende verlaufend betrachten muß. Die Ausrechnung der Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit kann demnach nach der Formel

$$\frac{1}{t\,(A-B)} \cdot \log.\ nat.\ \frac{B\,(A-x)}{A\,(B-x)} = k$$

erfolgen. Statt des Logarithmus naturalis wurden, wie üblich, die Brigg'schen Logarithmen bei der Ausrechnung eingesetzt.

Die Versuchsreihen. I. Teil.

Im theoretischen Teil wurde darauf hingewiesen, daß im Verlauf einer Reaktion leicht Veränderungen in dem zu beobachtenden System eintreten, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend beeinflußt werden kann. Für die vorliegende Arbeit war es daher von Wichtigkeit, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen die Reaktion Brom-Zimtsäure ohne Störung und ohne Nebenreaktion nach der Formel $C_6H_5 . CH : CH . COOH + Br_2 = C_6H_5 . CHBr . CHBr . COOH$ verläuft. Dieses Ziel konnte als annähernd erreicht gelten, wenn die Versuche reproduzierbar verliefen.
Sudborough hatte bereits angegeben, daß er in hellen Gläsern eine größere Reaktionsgeschwindigkeit gefunden hatte als in dunklen. Plotnikow schilderte in seiner photochemischen Versuchstechnik (1911), daß die genannte Reaktion sich als Vorlesungsversuch für eine räumlich fortschreitende Lichtreaktion eigne, wenn man das in einem Rohr eingeschlossene Reaktionsgemisch der intensiven Bestrahlung einer Uviollampe aussetzt, auch hätte er die Wirkung verschiedenfarbigen Lichtes verglichen. In wieweit vergleichbare Werte bei Tageslicht erzielt werden können, war nicht bekannt, da auch Herz und Mylius im Halbdunkel gearbeitet hatten. Die zahlreichen Vorversuche, welche ich machte, gingen zunächst in dieser Richtung. Obwohl diese Versuche mit aller Vorsicht und Genauigkeit ausgeführt wurden, müssen sie dennoch als Vorversuche bezeichnet werden, da bei jedem neuen Versuche die Beobachtungen und Erfahrungen des Vorhergehenden verwertet wurden. Von anderer Seite war gezeigt worden, daß zu Beginn der Reaktion schwankende Konstanz zu beobachten ist, die mit Wärmetönungen

beim Einschmelzen des Reaktionsgemisches und dem möglichen Vorhandensein irgendwelcher katalytisch wirkender Verunreinigungen, die erst verbraucht werden müssen, erklärt wurde.

Die ersten Reihen meiner Versuche sollten, wenn möglich, auch hierüber Hinweise geben. Bei den Versuchen dieses Abschnittes blieb der Thermostat offen in der Nähe eines Fensters stehen.

Tabelle I.

A = 2 Millimol Zimtsäure
B = 1,055 „ Brom
40 ccm Chloroform

t = 1	x = 0,6821	k = 0,2871

A = 1,5 Millimol Zimtsäure
B = 1,055 „ Br_2
35 ccm Chloroform

t = ½	x = 0,5968	k = 0,6362
t = 1	x = 0,6807	k = 0,4211
t = 2	x = 0,7593	k = 0,2763
t = 5	x = 0,9491	k = 0,2532
t = 6	x = 1,0040	k = 0,3128

Tabelle II.

A = 2 Millimol Zimtsäure
B = 1,055 „ Br_2
40 ccm Chloroform

t = 1	x = 0,5706	k = 0,2034
t = 2	x = 0,7001	k = 0,2274
t = 3	x = 0,7864	k = 0,1327
t = 4	x = 0,8577	k = 0,1283
t = 5	x = 0,9159	k = 0,1299

Tabelle III.

A = 2 Millimol Zimtsäure
B = 0,7913 „ Br_2
35 ccm Chloroform

t = 1	x = 0,3603	k = 0,1469
t = 2	x = 0,5041	k = 0,1642
t = 3	x = 0,6069	k = 0,1327
t = 4	x = 0,6575	k = 0,1238
t = 5	x = 0,7041	k = 0,1273

Tabelle IV.

A = 1,0255 Millimol Zimtsäure
B = 0,9962 „ Br_2
20 ccm Chloroform.

t = 3,5	x = 0,7109	k = 0,2911
t = 4,5	x = 0,7541	k = 0,2807
t = 5,5	x = 0,7920	k = 0,2831

Tabelle V.

A = 0,4998 Millimol Zimtsäure
B = 0,4961 „ Br_2
20 ccm Chloroform.

t = 1	x = 0,2061	k = 0,6162
t = 2	x = 0,2468	k = 0,4297
t = 6	x = 0,2588	k = 0,1622
t = 7	x = 0,2708	k = 0,1490

Obwohl keinerlei Zweifel über die Größe der Empfindlichkeit der Reaktion gegen Lichteinfluß mehr bestehen konnten, wurden die nächsten beiden Versuchsreihen an besonders hellen Tagen angesetzt.

Tabelle VI.

A = 1,0022 Millimol Br_2
B = 1,00 „ Zimtsäure
20 ccm Chloroform.

t = 1	x = 0,6425	k = 0,7682
t = 2	x = **0,8921**	k = **1,7730**
t = 3	x = **0,7651**	k = **0,3151**
t = 4	x = 0,6957	k = 0,2455
t = 6½	x = 0,8346	k = 0,3329

Tabelle VII.

A = 1,613 Millimol Zimtsäure
B = 1,0022 „ Br_2
20 ccm Chloroform.

t = 3	x = 0,8752	k = 0,3041
t = 4	x = 0,9015	k = 0,2629
t = 5	x = 0,8846	k = 0,1507

Als Abschluß dieser Versuche wurden zwei Reaktionsgemische in geschwärzte Rohre eingeschmolzen, die übrigen Arbeiten geschahen aber bei hellem Tageslicht.

Tabelle VIII.

A = 4 Millimol Zimtsäure
B = 3,14 „ Br_2
20 ccm Chloroform.

t = 3	x = 2,578	k = 0,1155
t = 4	x = 2,761	k = 0,1190

Ungefähr in dieser Größe sollten also auch die anderen Werte liegen.

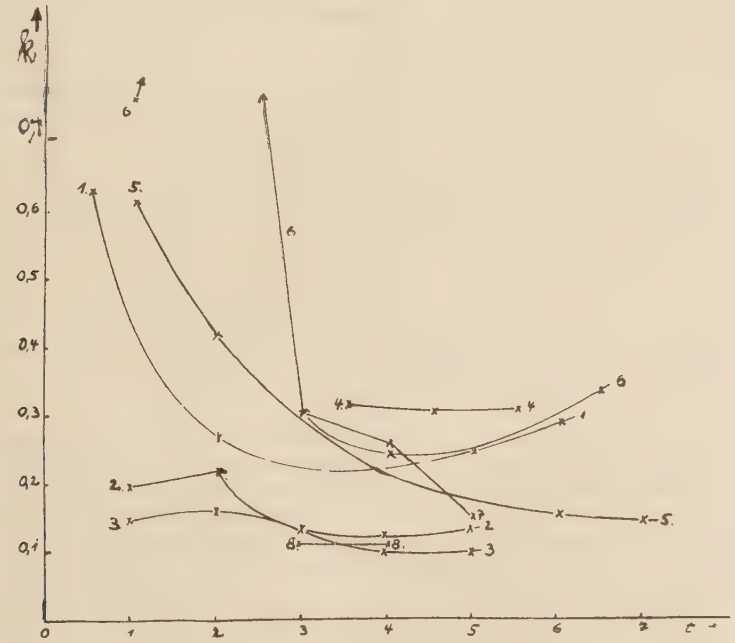
Um den Einfluß direkter Sonnenbestrahlung zu prüfen, wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung des Reaktionsgemisches der Sonnenbestrahlung ausgesetzt, wobei sich die Lösung in wenigen Sekunden entfärbte.

Hiermit hatte der erste Abschnitt meiner Versuche sein Ziel erreicht: Es war gezeigt worden, daß beim Arbeiten bei Tageslicht

eine Reproduzierbarkeit der Versuche nicht zu erreichen ist, es sei denn, das Tageslicht sei sehr stark gedämpft. Andere Einflüsse als die des Lichtes kamen nicht in Frage, da beim Arbeiten nach Möglichkeit alles beachtet worden war, was Fehler vermeiden ließ.

Die Versuche zeigen ferner, daß bei ihnen der Einfluß des Lichtes am größten bei Beginn der Reaktion ist. Späterhin drängen sich die Werte für k, die nach Verlauf von einer Stunde noch außerordentlich auseinander gehen, stärker nach einem niedrigsten Wert zusammen.

Unbefriedigend war auch die geringe Gleichmäßigkeit der Versuchsreihen. Die Ursache hierfür wurde erst später gefunden. Zunächst wurde angenommen, daß das hier benutzte Brom noch nicht den gewünschten Reinheitsgrad besaß. Zum Anstellen von Vergleichen über die einzelnen Versuche erscheint mir ihre Einzeichnung in ein Kordinaten-System geeignet, in welchen auf die Ordinate die k-Werte und auf der Abszisse die Zeit in Stunden eingetragen wird.



Es erwies sich als unbedingt notwendig, die Arbeitsweise zu ändern. Eine Dunkelkammer stand nicht zur Verfügung und deshalb mußte zunächst folgender Weg eingeschlagen werden:

Es sollte geprüft werden, ob es möglich sei, zu einer Konstanz zu kommen, wenn man durch eine Beschleunigung der Reaktion durch eine einigermaßen gleichmäßige Lichtquelle die beim Arbeiten in einem hellen Raum unvermeidliche gelegentliche Bestrahlung durch Tageslicht in ihrer Auswirkung auf den k-Wert so verringerte, daß man von Konstanz reden kann. Da der Thermostat auf seinem alten Platz bleiben mußte, wurde er durch einen Deckel verschlossen. Mit dieser Neuanordnung mußte die Frage geklärt werden, ob nicht der Durchmesser der Ampullen zu verschieden sei, daß durch die von Rohr zu Rohr wechselnde Schichtdicke und die damit bedingte Veränderung der bestrahlten Fläche nicht zu schweren Fehlern Anlaß geben konnte. Die von mir bezogenen Ampullen waren jedoch von sehr hoher Gleichmäßigkeit, so daß ein hierdurch entstandener Fehler nicht beobachtet wurde.

Die Versuche dieses Abschnittes wurden, wie erwähnt, in einem hellen Raume angesetzt und der dadurch bedingte Fehler sollte durch die Lichtreaktion abgeschwächt werden. Da aber die Lichteinwirkung bei Beginn der Reaktion am gefährlichsten ist, wurde das Mischen der Komponenten versuchsweise in einer Kältemischung vorgenommen, wodurch die Anfangsgeschwindigkeit herabgesetzt werden sollte, und auch der durch die Lichteinwirkung hervorgerufene Fehler veringert werden sollte. Ich kam aber bald wieder davon ab, weil es schien, daß hierdurch eine Störung im Reaktionsverlauf bewirkt wurde. Den hierbei gemachten Beobachtungen wurde jedoch z. Zt. noch nicht nachgegangen.

In den früheren Versuchen hatte es sich gezeigt, daß in den ersten Stunden der Reaktion ein verhältnismäßig großer Anteil von Brom in Reaktion ging. Im weiteren Verlauf der Reaktion nahm diese Menge mehr und mehr ab, wie die Zahlen für x zeigen. Es schien, als ob eine plötzliche große Umsetzung eine Gegenkraft im Reaktionsgemisch aufzubringen bemüht sei, die die Reaktion in ruhige Bahnen zu lenken bestrebt ist. Diese „Gegenkraft" konnte unter Umständen das gebildete Dibromid sein, welches sich ja in dem Reaktionsgemisch als neue Komponente einstellte.

Um festzustellen, wie sich die Reaktion verhalten würde, wenn man das gelöste Dibromid nach Möglichkeit bei gleicher Konzentration hielt, indem man einen Ueberschuß entfernte, wurde in einigen Versuchen die Konzentration an Brom und Zimtsäure so hoch angesetzt, daß das Dibromid ausfallen mußte. Eine Aenderug im Verlauf der Reaktion wurde hierbei jedoch nicht beobachtet, wie die folgenden Tabellen zeigen:

Tabelle IX. (Gelbes Licht.)

Benutzt wurde eine dunkle gelbe Osram-Photolampe (20 Watt) als Lichtquelle.

A = 4 Millimol Zimtsäure
B = 3,14 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 1	x = 2,387	k = 0,2624
t = 2	x = 2,621	k = 0,1856
t = 3	x = 2,741	k = 0,1526
t = 4	x = 2,862	k = 0,1474
t = 5	x = 2,919	k = 0,1359

Das gebildete Dibromid fällt aus.

Infolge der hohen Konzentration fiel das Dibromid aus. Dennoch ist der Verlauf der Reaktion genau derselbe wie bei einigen Tageslichtversuchen des ersten Abschnittes. Auf ein Achsenkreuz übertragen, in den die k-Werte die Ordinate, die Zeit die Abszisse bilden, ergeben die k-Werte eine glatte, erst steil abfallende, nach t = 3 sich stark verflachende Kurve.

Tabelle X. (Gelbes Licht.)

stellt einen Kontrollversuch zu den vorigen Werten dar:

A = 4 Millimol Zimtsäure
B = 3,141 „ Br_2

t = 2	x = 2,634	k = 0,1896
t = 5	x = 2,919	k = 0,1359

Das gebildete Dibromid fällt aus.

Die Werte der Tabelle IX scheinen also gestützt. Es war nunmehr zu prüfen, welche Werte eine andere Lichtart geben würden. Deshalb wurden die nächsten Versuche bei Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit einer roten Osram-Photolampe (20 Watt) gemacht.

Tabelle XI. (Rotes Licht.)

A = 3,504 Millimol Br_2
B = 3,00 „ Zimtsäure

t = 1	x = 1,961	k = 0,2070
t = 2	x = 2,1765	k = 0,1389
t = 3	x = 2,334	k = 0,1172
t = 4	x = 2,387	k = 0,0958
t = 5	x = 2,449	k = 0,0851

Das gebildete Dibromid fällt aus.

Die Anfangsgeschwindigkeit war, wie erwartet, geringer. Mithin stellen die k-Werte dieser Reihe, auf ein Achsenkreuz übertragen, eine flache Kurve dar, die bei t = 3 sich einer geraden Linie stark näherte. Es stand somit zu erhoffen, daß bei weiterer Ausschaltung von Lichteinfluß die Anfangsgeschwindigkeit noch weiter herabgesetzt werden würde, wodurch die Werte in graphischer Darstellung eine gerade Linie ergeben würden. Dies mußte sich zeigen, wenn die Versuchszeit länger ausgedehnt wurde.

Tabelle XII. (Rotes Licht.)

Osram-Photolampe (20 Watt)

A = 1,885 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 9	x = 0,9009	k = 0,092
t = 10	x = 0,9128	k = 0,089
t = 11	x = 0,9947	k = 0,100
t = 11,5	x = 0,9397	k = 0,092
t = 13	x = 0,9822	k = 0,128
t = 13,5	x = 0,9203	k = 0,069

Hiermit wurde eine annähernde Konstanz erreicht. Worauf die noch vorhandenen Schwankungen zurückzuführen sind, blieb vorerst noch verborgen. Daß sie auf Schwankungen im Bromgehalt der Lösung beruhen könnten, wie von anderer Seite angenommen wurde, war wenig wahrscheinlich. Wichtig war, daß die Werte der Tabelle XII sich an die Werte der Tabelle XI anschließen. Mit anderen Worten, es schien bewiesen, daß sich zur reaktionskinetischen Betrachtung die Werte am besten eignen, die mindestens 5 Stunden nach Reaktionsbeginn gefunden werden. Von dieser Erkenntnis wurde jedoch nicht sofort ausgiebig Gebrauch gemacht.

Im Verfolg des Gedankens, daß weiterer Ausschluß von Licht die Kurve, auf denen ich die k-Werte festgelegt hatte, noch verflachen würde, nahm ich weitere Versuche bei verhängten Fenstern vor. Hierbei mußte es sich auch zeigen, ob die Sprünge in der Konstanz der früheren Reihen sich vermeiden ließen.

Tabelle XIII.

Sehr stark zerstreutes Tageslicht (halbdunkel).

A = 1,855 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure
20 ccm Chloroform

t = 2	x = 0,3029	k = 0,0663
t = 3	x = 0,5512	k = 0,0759
t = 4	x = 0,5130	k = 0,0502
t = 5	x = 0,5030	k = 0,0388
t = 6	x = 0,5706	k = 0,0404

Unter gleichen Bedingungen wie die vorigen k-Werte, in ein Achsenkreuz eingetragen, bekomme ich in der Tat fast eine gerade Linie. Nur die Schwankungen, die sich hier in den Werten für x ausdrücken, waren nicht geschwunden.

Ebenso wie bei der Reihe XI wurde auch hier die Reaktion in einem späteren Zeitabschnitt betrachtet.

Tabelle XIV.

Stark zerstreutes Tageslicht (halbdunkel).
A = 1,855 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 10	x = 0,8221	k = 0,05796
t = 11	x = 0,88040	k = 0,06958
t = 13	x = 0,8915	k = 0,06119
t = 24	x = 0,9297	k = 0,04147
t = 28	x = 0,9297	k = 0,03555

Obwohl die Reihe für sich betrachtet, mit Ausnahme des ersten Wertes, frei von Schwankungen ist und die k-Werte im Achsenkreuz eine langsam abfallende gerade Linie bilden, so ist doch nicht der erwünschte Erfolg insofern eingetreten, daß sich Reihe XIV nicht gut an Reihe XIII anschließt.

Hiermit wurden die Versuche dieses Kapitals beendet, soweit sie die Beantwortung der Problemstellung gebracht hatten. Sie gaben eine gute experimentelle Erklärung der Versuche des ersten Kapitels. Es hatte sich ergeben, daß man bei gleichmäßigem, stark diffusen Tageslicht sehr bald eine Konstanz der Werte erzielen kann. Bei Bestrahlung mit Licht wurde die Anfangsgeschwindigkeit proportional mit abnehmender Wellenlänge immer größer, um nach 3 bis 5 Stunden sich einer Konstanz zu nähern.

Völlig unbefriedigend war jedoch die geringe Uebereinstimmung der k-Werte. Da eine mangelhafte Arbeitstechnik nicht als Grund gelten konnte, mußte dieser in Mängeln gesucht werden, die sich bei den Versuchen ergaben oder in Verunreinigungen der Chemikalien liegen. Durch das Experiment bedingte Mängel mußten sich durch ein gleichmäßiges Arbeiten auf alle Versuche gleichmäßig übertragen lassen und dennoch eine Konstanz ermöglichen. Fehler, die durch Katalysatoren bewirkt wurden, die vielleicht im Brom vorhanden waren, konnten jedoch nicht ausgeglichen werden. Deshalb wurde neues Brom hergestellt, die Präparate 2 und 3, von denen nur 3 in den Arbeiten des nächsten Kapitals und den folgenden verwendet wurde.

Das Brompräparat 1, welches bisher benutzt wurde, wurde bis zur Fertigstellung der beiden anderen noch weiter benutzt, indem versucht wurde, einige der vorher gemachten Versuche zu reproduzieren. Hierzu gehört erstens der gelbe Lichtversuch:

Tabelle XV.

Dunkle gelbe Osram-Photolampe (20 Watt).
A = 3,504 Millimol Br_2
B = 3,00 „ Zimtsäure

t = 1	x = 2,521	k = 0,4857
t = 2	x = 2,646	k = 0,3145

Trotz gleicher Konzentration und gleicher Arbeitsweise sind die Werte fast doppelt so hoch wie in Tabelle IX! Der Versuch mußte nach der zweiten Stunde abgebrochen werden, da die Lichtquelle plötzlich versagte. Ueber seine Weiterführung wird sogleich berichtet werden. Es sei zunächst ein weiterer Versuch, die Werte der Reihe IX zu wiederholen, angeführt, bei dem eine etwas hellere Photolampe benutzt wurde:

Tabelle XVI.

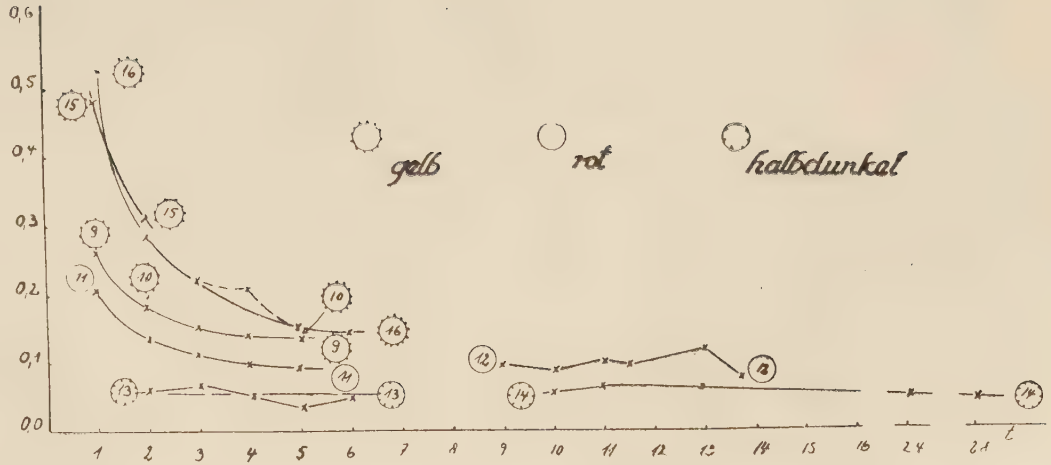
Gelbe Osram-Photolampe (20 Watt).

A = 3,504 Millimol Br_2
B = 3,0 „ Zimtsäure
20 ccm Chloroform

t = 1	x = 2,559	k = 0,5229
t = 2	x = 2,598	k = 0,2832
t = 3	x = 2,682	k = 0,2282
t = 4	x = 2,771	k = 0,2172
t = 5	x = **2,747**	k = **0,1569**
t = 6	x = **2,763**	k = **0,1414**

Für die Werte der Tabellen IX, X, XV und XVI scheint das Bestreben vorhanden zu sein, gegen Ende der Reaktion zu gleichen k-Werten zu gelangen. Die Anfangsgeschwindigkeit geht jedoch sehr stark auseinander. Es muß also in dem Reaktiongemisch ein kurzlebiger Katalysator vorhanden sein, der erst verbraucht werden muß, ehe Konstanz eintreten kann. Diesen zu finden wird die Fragestellung des nächsten Kapitels ausmachen.

Am Ende dieses Abschnittes seien die bisher erhaltenen Werte noch einmal in Kurvenform zusammengefaßt.


0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
gelb
rot
halbdunkel
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 24 21
t

Ergebnisse der Vorarbeiten.

1.

Die im vorhergehenden Abschnitt dargelegte Unmöglichkeit, zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, führte zu einigen Beobachtungen, die die scheinbare Regellosigkeit in den Versuchsreihen aufklärte. Sie seien im Folgenden mitgeteilt.

Zunächst erfolgte die Beobachtung einer photochemischen Nachwirkung vielleicht kurzlebiger Katalysatoren.

Der in Tabelle XV mitgeteilte Versuch mußte nach genau zwei Stunden wegen Versagens der Lichtquelle als Lichtversuch abgebrochen werden. Um den Versuch zu retten, sollten die vier noch im Thermostaten hängenden Ampullen als Dunkelversuche weitergeführt werden. Hierfür wurde in einer sehr umständlichen Rechnung für jedes Rohr die als Anfangskonzentration für die Dunkelreaktion vorhandene Brom- und Zimtsäuremenge festgestellt. Die erhaltenen k-Werte für die Dunkelreaktion gibt die folgende Tabelle an:

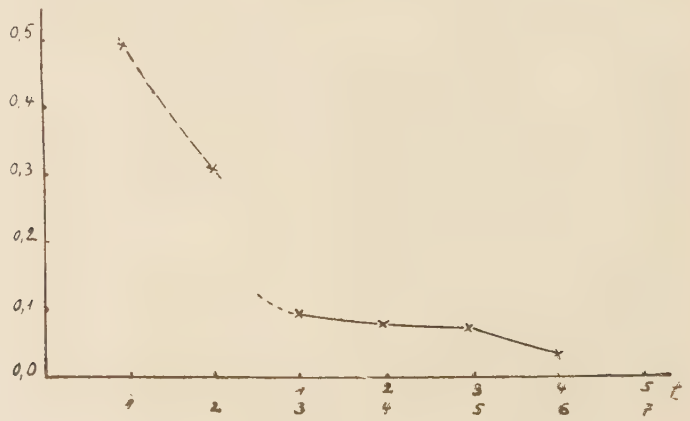
Tabelle XII. Dunkelreaktion.

$A_1 = 0{,}8466$ Millimol Br_2	$B_1 = 0{,}3426$ Millimol Zimtsäure
$A_2 = 0{,}8335$	$B_2 = 0{,}3295$
$A_3 = 0{,}8204$	$B_3 = 0{,}3164$
$A_4 = 0{,}08117$	$B_4 = 0{,}3077$

20 ccm Chloroform

$t = 1$	$x_1 = 0{,}05561$	$k_1 = 0{,}094$
$t = 2$	$x_2 = 0{,}07094$	$k_2 = 0{,}066$
$t = 3$	$x_3 = 0{,}08724$	$k_3 = 0{,}060$
$t = 4$	$x_4 = 0{,}04937$	$k_4 = 0{,}024$

Des Interesses wegen seien die Werte graphisch dargestellt.



Die photochemische Nachwirkung ist eine in der Photochemie durchaus bekannte Erscheinung. Sie tritt bei vielen lichtempfindlichen Reaktionen auf und zeigt sich dadurch, daß eine Lichtwirkung trotz plötzlicher Absperrung der Lichtquelle entgegen den gegenwärtig gültigen Anschauungen über die Lebensdauer einer aktiven Molekel noch geraume Zeit in der nun folgenden Dunkelreaktion nachwirken kann.

Im allgemeinen Teil ist kurz darauf hingewiesen worden, daß gelöster Sauerstoff bei photochemischen Nachwirkungen in Bromierungsreaktionen eine große Rolle spielen kann. Dennoch dürfte es sich empfehlen, erst an dieser Stelle kurz auf das Wesen der photochemischen Nachwirkung einzugehen. Die schon früher erwähnte Nachwirkung bei der Photobromierung von Toluol konnte sechs Stunden und länger beobachtet werden. Diese Nachwirkung ließ sich durch Nebenreaktionen, die in ihren Produkten Katalysatoren bilden, erklären.

Man hat aber auch bei rein photochemischen Vorgängen beobachtet, daß die eingestrahlte Energie nach Entfernung der Lichtquelle nicht sofort durch Strahlung verloren geht: Baly fand bei der photochemischen Vereinigung von H_2 und Cl_2, Molekularzustände, die zwischen der reaktiven und der normalen Phase liegen. Wenn Baly die aktivierende Lichtquelle plötzlich abschnitt, so hörte wohl die Reaktion sofort auf, aber das Chlor brauchte wenigstens 30 Minuten, um wieder seinen normalen Ruhezustand zu erreichen, was sich an Aenderungen in der Länge der Induktionsperiode zeigte [70]).

Die Erklärung dieser und ähnlicher Vorgänge ist nicht einfach, da der Reaktionsmechanismus noch nicht genügend geklärt ist. Obwohl nach physikalischen Berechnungen von Wien und Frank die Lebensdauer angeregter Atome und Moleküle kaum 10^{-7}—10^{-8} Sekunden überschreiten wird, hat man doch Ausnahmen gefunden. So findet z. B. Wien für manche Atome, besonders für Helium, die Möglichkeit einer langen Lebensdauer. Im Gegensatz zu Frank, der keine Ausnahmen für verschiedene Anregungszustände macht, berechnet Tolman unter Anwendung des Korrespondenzprinzips für Molekeln auf niedrigem Energieniveau eine lange Lebensdauer.

Jedenfalls müßte man nach den von den Physikern vertretenen Auffassungen annehmen, daß die Nachwirkung, soweit sie von durch Licht angeregten Molekülen oder Atomen hervorgerufen wird, von nur sehr kurzer Dauer sein kann, da ja diese beim Zusammenstoß mit nicht angeregten Molekeln oder Atomen ihre Anregungsenergie entweder durch supraelastischen Zusammenstoß abgeben müssen oder nach einer beim Zusammenstoß etwa erfolgten Reaktion durch Emission von Strahlung oder in Form kinetischer Energie verlieren sollen. Beachtenswert ist in diesem Zusammenhange, daß experimentelle Arbeiten ein erheblich anderes Bild ergeben. Es sei hier nur eine

---

[70]) E. C. C. Baly. Rec. trav. chim. Pays Bas **41**, 516.

Ansicht genannt, die sich mit der aktivierten Brommolekel befaßt. Warburg und Bonnhöfer, Griffith und Mc. Keown zeigen, daß von einer einzigen angeregten Brommolekel in Gegenwart von Sauerstoff, mit welcher sie kollidieren muß, nicht weniger als etwa dreißig Ozonmolekeln zersetzt werden.

Die Zahl der Erklärung für diesen Vorgang, der auch bei der photochemischen Nachwirkung eine Rolle spielen dürfte, ist nicht groß: Man kann erstens auf eine Lebensdauer der angeregten Brommolekel über eine Anzahl von „Aktivierungssubniveaus" schließen oder zweitens auf eine Art von molekularem oder Quanten-Kettenmechanismus (Christiansen und Kramers)[71].

2.

Von gewissem Interesse dürfte die Mitteilung einer weiteren Beobachtung über eine photochemische Nachwirkung an dem System $CHCl_3 + Br_2$ sein, die zwar nicht zeitlich mit der eben genannten Beobachtung an der Dunkelreaktion Brom + Zimtsäure in Chloroform zusammenfällt, aber dennoch in diesem Kapitel der besseren Uebersicht wegen beschrieben werden soll. Ich pflegte die nicht verbrauchten Reste der Bromlösung in einer hellen Flasche zu sammeln, die auf dem nicht sehr hellen Arbeitsplatze stehen blieb. Ich konnte bei Zugabe einer neuen Menge jedesmal eine geringe Aufhellung der alten Reste feststellen. Bei Semesterschluß wurde die Flasche in einen geschlossenen Schrank gestellt, daneben, ebenfalls in einer hellen Flasche, die Bromlösung der letzten Versuchsreihe, welche nicht mit Tageslicht in Berührung gekommen war. Nach zwei Monaten wurden beide Lösungen erneut betrachtet, wobei sich ergab, daß die dem Tageslicht nicht ausgesetzte Lösung durchaus ihre Farbe gut erhalten hatte, während der Inhalt der anderen Flasche völlig farblos geworden war. Hier muß sich bei der durch Lichteinfluß begonnenen Einwirkung von Br_2 auf $CHCl_3$ ein Katalysator gebildet haben, der seine Wirksamkeit in der Dunkelreaktion nicht verliert. In seinem ersten Stadium dürfte der Vorgang durch die Gleichung $CHCl_3 + Br_2 = CBrCl_3 + HBr$ wiederzugeben sein. Daneben dürften andere Reaktionen eine Rolle spielen, die im einzelnen aufzusuchen nicht zur Aufgabe dieser Arbeit gehört. Die von mir beobachtete photochemische Nachwirkung dürfte sich demnach aus zwei Faktoren zusammensetzen:

1. Langsame Abgabe und Verbrauch der von den Brommolekeln aufgenommenen Energie.

2. Die Produkte von Nebenreaktionen wirken entweder bis zu ihrem Verbrauch auf die Geschwindigkeit der Hauptreaktion ein oder führen sie bis zum Ende beschleunigt weiter.

Es wurde an dieser Stelle noch darauf verzichtet, Zahlenmaterial für die Bromnebenreaktion zu suchen, da ich damit rechnen mußte, daß das hier benutzte Brompräparat trotz aller Reinigung doch noch fremde Stoffe enthielt.

---

[71]) Z. phys. Chem. **120.** Kap. Gegenwärtiger Stand der Photochemie.

Die Arbeiten des vorhergehenden Abschnittes haben gezeigt, daß die Reaktion „katalytisch" beschleunigt wird. Die Katalysatoren konnten während der Reaktion gebildet werden oder sie stammten aus dem Brompräparat. Um die Aufklärung der Nebenreaktion zu vereinfachen, wurde das bisher benutzte Brompräparat 1 verworfen, und das Päparat 3 hergestellt, welches zweifelsfrei allen Anforderungen genügt. Alle „Katalysatoren", die bei Benutzung des neuen Präparates auftreten, müssen während der Reaktion gebildet worden sein. Hierfür spricht besonders die Beobachtung, daß ältere Bromlösungen eine andere Reaktionsgeschwindigkeit bewirken als frische. Dadurch wurde die Fragestellung für die Arbeiten, die die Herkunft der Katalysatoren aufklären sollen, auf die einfache Form gebracht:

Hat das Alter der Bromlösung einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit? Wenn ja, welcher Art ist dieser?

Aus den Kurven des letzten Kapitels ergibt sich, unter welchen Bedingungen eine Beobachtung katalytischer Vorgänge am sichersten ausgeführt werden kan: Die als gerade Linie verlaufene Dunkelreaktion scheint am geeignetsten, vorausgesetzt, daß die von Michael bei tiefer Temperatur beobachtete Nebenreaktion im Dunkelvorgang bei + 25° unmerklich oder garnicht auftritt. Ein Probeversuch zeigte hier, wie schon früher bei Sudborough, daß der Schmelzpunkt des gebildeten Dibromids nicht herabgesetzt wurde. Jetzt konnte zur Ausführung der Versuche geschritten werden.

1. Versuch mit frisch angesetzter Lösung.

Tabelle XVIII.

Dunkelreaktion.

A = 1,645 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 3	x = 0,2283	k = 0,024
t = 4	x = 0,3760	k = 0,035
t = 5	x = 0,4048	k = 0,031
t = 6	x = 0,5043	k = 0,037
t = 7	x = 0,5374	k = 0,036
t = 17,5	x = 0,8351	k = 0,042

Unverkennbar ist in dieser Reihe ein leichtes Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Lösungen blieben bis zum nächsten Tage lichtgeschützt stehen. Die Bromlösung reichte für zwei weitere Versuchsreihen nicht aus, deshalb wurde sie um ein Drittel verdünnt und ihr Titer neu bestimmt. Die Zimtsäurelösung blieb unverändert. Die mit diesen Lösungen erhaltenen Werte zeigten die folgende Tabelle:

2. Versuch mit 1 Tag alter Lösung.

Tabelle XIX.

A = 1,0566 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 16	x = 0,6638	k = 0,048
t = 17	x = 0,6550	k = 0,043
t = 18	x = 0,6757	k = 0,045
t = 18,5	x = 0,6876	k = 0,046
t = 19	x = 0,6788	k = 0,043

Trotz der erfolgten Verdünnung der Bromlösung ist eine Beschleunigung gegen die vorhergehende Reihe insofern festzustellen, daß der letzte Wert der Reihe XVIII in der Reihe XIX bis zu t = 19 Stunden beibehalten wird.

Die Lösungen blieben einen weiteren Tag stehen. Die Reihe XX schließt sich in bezug auf die Stundenzahl an die Reihe XIX an. Die Bromlösung wurde nicht erneut titriert, in der Ausrechnung wurde der Wert für A aus Reihe XIX eingesetzt.

3. Versuch mit 2 Tage alter Lösung.

Tabelle XX.

A = 1,0566 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 18	x = 0,8433	k = 0,1080
t = 19	x = 0,8515	k = 0,1082
t = 20	x = 0,8546	k = 0,1050
t = 21	x = 0,8596	k = 0,1036

Die erhaltenen Werte zeigen eine gute Konstanz. Die wahren Werte liegen vermutlich eine Kleinigkeit tiefer als die angegebenen, da ja dem Bromverlust nicht Rechnung getragen worden ist.

Trotzdem die Bromlösung mit Chloroform verdünnt werden mußte, ergab die 2 Tage alte Bromlösung gegen die frisch angesetzte eine drei- bis fünffach größere Reaktionsgeschwindigkeit! Dies war ein immerhin beachtenswertes Ergebnis, welches viele Unverständlichkeiten der früheren Versuche erklärt. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß das Brom im Licht auf Chloroform einwirkt, wobei Stoffe gebildet werden, welche auch die Dunkelreaktion der Zimtsäure mit Brom beschleunigen. Qualitative Versuche an alten Bromlösungen ermöglichten es oft zu zeigen, daß bei vorsichtiger Zugabe von einem Tropfen Wasser sich eine bisweilen recht erhebliche Nebelbildung zeigte, welche auf HBr schließen läßt. Da sich dieser Vorgang besonders an Bromlösungen mit großer Oberfläche beobachten läßt, scheint es mir wahrscheinlich, daß auch der Sauerstoff der über der Lösung stehenden Luft zusammen mit der aus der Lösung nicht entfernbaren Spur Wasser an weiteren Nebenreaktionen beteiligt ist. Diese können Photoreaktionen sein, da Chloroform im Licht Phosgen bildet und von Wasser zu Ameisensäure verseift wird,

die sekundär weiter zerfällt [72]). Aus diesem Grunde ist die Beobachtung nicht auffällig, daß sehr alte, belichtete Bromlösungen einen Geruch zeigen, der sehr an Perstoff erinnert. ($ClCOOCCl_3$.) Jedoch konnten im Rahmen dieser Arbeit hierüber keine quantitativen Versuche angestellt werden.

Es hatte sich herausgestellt, daß das Alter der Bromlösung von ausschlaggebender Bedeutung für die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufs ist. Immerhin konnte noch die Frage gestellt werden, kann das neue Brompräparat noch reiner gemacht werden, und wie wird sich dann die Konstante gestalten?

Anlaß zu dieser Frage gab die Angabe von Herz und Mylius, die für k den Wert 0,018 fanden, während die Reihe XVIII den Anfangswert 0,024 zeitigte. Es mußte auf alle Fälle festgestellt werden, ob weiterer Reinigung des Broms höhere oder geringere Werte zu finden sein werden. Dementsprechend wurde das Brom 3 nochmals unter aller Vorsicht über trockenem KBr, ZnO, BaO destilliert. Um auch dem Einwand zu begegnen, daß durch allzu langes Reinigen nur zu leicht eine Verunreinigung der Präparate erzielt wird, wurde für diese und alle in der Arbeit folgenden nur die mittlere Fraktion aus diesem Destillat für Versuchszwecke verwendet.

Um auch für den anderen Reaktionsteilnehmer, die Zimtsäure, alle Vorurteile zu nehmen, wurde auch die Zimtsäure nochmals aus Chloroform umkristallisiert und das sehr fest haftende Chloroform durch vorsichtiges Erwärmen entfernt.

Das Ergebnis des mit diesen Stoffen angestellten Versuches, für den das Konzentrationsverhältnis 1 : 1 beibehalten wurde, war überraschend.

Tabelle XXI. (Dunkel.)

A = 1,009 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 10	x = 0,5737	k = 0,057
t = 11	x = 0,5950	k = 0,067
t = 12	x = 0,6287	k = 0,060
t = 13	x = 0,6475	k = 0,060
t = 14	x = 0,6713	k = 0,062
t = 15	x = 0,6951	k = 0,064
t = 16	x = 0,7238	k = 0,069
t = 17	x = 0,7138	k = 0,062
t = 21	x = 0,7758	k = 0,069
t = 22	x = 0,7800	k = 0,068

Dieses Ergebnis war nicht erwartet worden, es beruhigte aber immerhin insofern, als die Reinheit meines Brompräparates durch die gute Konstante gesichert erscheint. Die weitere Frage, was wohl bei der erneuten Reinigung aus meinem Brom 3 entfernt worden war, mag durch folgende Ueberlegung geklärt werden:

[72]) Benrath, A. **382**, 224 (1911).

Es ist nach der Vorgeschichte des Broms damit zu rechnen gewesen, daß in ihm ein nicht unbeträchtlicher Anteil an Sauerstoff enthalten sein würde. Obwohl durch die Destillationen schon sehr viel davon entfernt gewesen sein mag, so muß wohl wegen der benutzten geschlossenen Apparatur doch noch viel zurückgehalten worden sein.

Ein qualitativer Versuch wurde zur Feststellung des Einflusses von Sauerstoff auf die Dunkelreaktion angestellt, indem in zwei Reagenzgläser gleiche Mengen des Reaktionsgemisches verteilt wurden, nachdem das eine Rohr völlig mit Sauerstoff gefüllt worden war. Mit einem Kork wurden beide Rohre verschlossen und darauf tüchtig durchgeschüttelt und sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war in dem mit O gefüllten Rohre eine deutliche Verzögerung der Reaktion festzustellen.

Da die Wirkung des Brompräparates eine andere geworden war, so mußten auch die Versuche mit alternder Bromlösung wiederholt werden, wobei das Versäumnis der Bromtitration von Versuchsreihe XX gleichzeitig behoben werden konnte. Die Lösungen blieben zwei Tage stehen, worauf das Brom titriert wurde. Hatten am ersten Tage 5 ccm der Lösung einen Thiosulfatverbrauch von 10,60 ccm erfordert, so war der Verbrauch für die gleiche Menge am dritten Tage nur noch 9,15 ccm im Durchschnitt! Die Versuchsdauer wurde recht ausgedehnt, damit unerwünschte katalytische Einwirkungen sich stark auswirken konnten, wodurch sie augenfällig in der Konstanten erscheinen sollten.

Tabelle XXII.

Brom erneut titriert.
A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,871 „ Br_2

t = 19	x = 0,7564	k = 0,109
t = 20	x = 0,7470	k = 0,096
t = 21,5	x = 0,7995	k = 0,139
t = 23,5	x = 0,7614	k = 0,091
t = 23,5	x = 0,7708	k = 0,098

Die Werte für x und k sind hier Schwankungen unterworfen, aber dennoch sehr lehrreich. Es läßt sich eine zwei- bis dreifache Beschleunigung feststellen. Vor allem aber ist jetzt auch der Grund für die früher unerklärlichen Schwankungen gefunden, die auch in meinen ersten Versuchsreihen eine große Rolle spielen und für die damals nur zur Erklärung angeführt werden konnte, daß mangelhafte Arbeitstechnik wohl nicht in Frage komme.

Um die Größe des Fehlers in Reihe XX abschätzen zu können, der dadurch entstand, daß die Bromkonzentration als praktisch unverändert angenommen werden mußte, sei hier für Reihe XXII der k-Wert ausgerechnet, indem angenommen wird, die Bromkonzentration von Reihe XXII sei praktisch die gleiche wie in Reihe XXI:

Tabelle XXIII.

A = 1,002 Millimol Br_2
B = 1,0 „ Zimtsäure

t = 19	x = 0.8946	k = 0.185
t = 20	x = 0,8853	k = 0,160
t = 21,5	x = 0,9375	k = 0,283
t = 23,5	x = 0,8996	k = 0,157
t = 23,5	x = 0,9090	k = 0,175

Diese Werte geben eine Beschleunigung gegen die Reaktion mit frischen Lösungen, die dem ersten Vergleich enstprechen.

Am Schlusse dieses Abschnittes darf als erwiesen gelten:

Das Brom wirkt namentlich im Licht auf Chloroform ein, wobei wahrscheinlich zunächst $CBrCl_3$, Monobromtrichlormethan und HBr, Bromwasserstoff, entsteht. Durch diesen Vorgang wird die Reaktion in ihrem Ablauf beschleunigt, ihr Verlauf ist Schwankungen unterworfen. Der Luftsauerstoff ist an dieser Reaktion beteiligt.

4.

Der weitere Gang der Arbeit mußte sich darauf richten, festzustellen,

1. wie weit bei frischen Lösungen eine Einwirkung des Broms auf das Chloroform in der Dunkelreaktion erfolgt, wenn der Versuch bei Tageslicht angesetzt wird,

2. wenn der Versuch bei möglichstem Lichtausschluß angesetzt wird,

3. ob es nötig, oder möglich ist, in der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit einen Ausgleichsfaktor einzusetzen,

4. wie stark der Bromverlust in der Vorratsflasche sein wird, wenn diese a) am Fenster oder b) am Arbeitsplatz stehen bleibt,

5. wie sich der Bromverlust im geschlossenen Rohr bei 25° stellen wird,

6. wie sich die gleiche Lösung in einer braunen Stöpselflasche verhalten würde.

1. Der Versuch zu 1 wurde Ende Januar nachmittags 4 Uhr angesetzt, also bei nicht sehr intensivem Licht. Ein Rohr wurde nur mit Bromlösung beschickt dem Thermostaten übergeben. Hierbei mußte es sich auch zeigen, ob das Brom bei den früheren Beobachtungen nur verdampft oder ob es tatsächlich in Reaktion ging. Der Versuch wurde auf lange Zeit ausgedehnt, um die Auswirkung etwaiger Einflüsse möglichst groß werden zu lassen.

Tabelle XXIV.

Versuch zu 1.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,9081 „ Br_2

t = 20	x = 0,4755	k = 0,0227
t = 21	x = 0,4730	k = 0,0214
t = 23	x = 0,4586	k = 0,0193
t = 24	x = 0,4379	k = 0,0169
t = 25	x = 0,5424	k = 0,0252
t = 29	x = 0,5850	k = 0,0251
t = 30	x = 0,5868	k = 0,0250
t = 42	x = 0,6750	k = 0,0265
t = 47	x = 0,7038	k = 0,0272

Die 10 ccm Brom-Chloroformlösung (0,9081 Millimol in 10 ccm), die bei Beginn des Versuches einen Thiosulfatverbrauch von 19,08 ccm zeigte, benötigte nach 47 Stunden nur noch 17,00 ccm. Dies bedeutet den beträchtlichen Verlust von 2,08 ccm n/10 Thiosulfatlösung! Auf den einzelnen Versuch bezogen, beträgt der Verlust bei der Annahme, daß er stetig fortschreitet, für die Stunde 0,043 ccm Thiosulfat. Wenn man bedenkt, daß bei Gegenwart von Zimtsäure durch die Reaktion sehr schnell größere Brommengen verbraucht werden, so wird sich dieser Wert stark vermindern. Die Tabelle XXIV zeigt, daß die Werte von t = 21 — 24 einen bedeutend geringeren Bromverbrauch haben als man erwarten konnte. Der Versuch war absichtlich bei Tageslicht angesetzt worden. Mithin kann man annehmen, daß es bei diesen Versuchen nicht geglückt ist, die Verhältnisse beim Ansetzen der Versuche gleichmäßig zu gestalten. Zur Klärung dieser Frage, ob die kurze Belichtung tatsächlich einen Einfluß hat, dient der Versuch zu 2. Ein Reaktionsgemisch, in dem Brom im Ueberschuß vorhanden ist, wird bei dem Lichte einer roten Lampe nachts angesetzt und länger, als es die Reaktion erfordert, unter Bestrahlung einer roten Lampe, der eine andere als Widerstand vorgeschaltet ist, im Thermostaten belassen:

Die Konzentrationen sind:

A = 1,249 Millimol Brom
B = 1 „ Zimtsäure
20 ccm Chloroform als Lösungsmittel.

Die Versuchsdauer beträgt 96 Stunden, die verbrauchte Brommenge 1,013 Millimol Br_2 d. h. 0,013 Millimol Brom sind nicht an Zimtsäure gebunden worden. Mit anderen Worten, 1,04 % oder 0,0020 g Brom sind in 96 Stunden in einer Nebenreaktion verbraucht worden. Auf jede Stunde käme bei Annahme einer gleichmäßig verlaufenden Nebenreaktion der geringe Betrag von 0,0002 g. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei völliger Dunkelheit der Betrag noch geringer wird oder völlig verschwindet. Rotes Licht wurde angewendet, weil dieser Versuch gleichzeitig noch eine andere Frage zu klären hatte, über die später berichtet werden wird.

Mit diesem Versuch ist auch zahlenmäßig die Frage entschieden, welches die Ursache des Bromverlustes ist: Das Licht ist dafür verantwortlich, welches auch bei geringer oder kurzer Einwirkung einen Katalysator bildet, welcher im Dunkeln fortwirkt. Ebenso kann die Frage (3) als beantwortet gelten, ob es möglich oder zweckmäßig sei, einen Ausgleichsfaktor in die Gleichung zu setzen, welcher zur Errechnung der Konstanten k der bimolekularen Reaktion zugrunde gelegt wird. Die Größe dieses Faktors würde von Fall zu Fall verschieden sein, je nach der Größe und Anzahl der in der Lösung wirksam gewordenen Lichtquanten. Genau genommen, würden zwei Faktoren eingeführt werden müssen. Einer für die Nebenreaktion und ein zweiter für die durch die neugebildeten Stoffe bewirkte Beschleunigung des Reaktionsverlaufs der Hauptreaktion. Es versteht sich von selbst, daß für die Zwecke der vorliegenden Arbeit hiervon abgesehen werden mußte, da nicht die Gleichung der bimolekularen Reaktion für Spezialfälle modifiziert werden sollte, sondern die Bedingungen gesucht werden sollten, unter welchen die Reaktion möglichst einfach verläuft. Es mußte genügen, die Folgerungen aus dem Versuch zu 1 und 2 zu ziehen und möglichst bei rotem Licht die Versuche in Gang zu bringen.

Wir kommen zu den Versuchen zu 4, bei denen eine Bromlösung, die in einer hellen Flasche aufbewahrt wurde, längere Zeit bei etwas wechselnden Belichtungen durch Tageslicht beobachtet wurde.

5 ccm einer Bromlösung in Chloroform verbrauchten an Thiosulfat.

1. Tag	10,6 ccm	
3. „	9,15 „	
29. „	7,45 „	
30. „	7,21 „	
31. „	7,15 „	
32. „	Die Flasche steht auf dem halbdunklen Arbeitsplatz.	
33. „	6,65 ccm	Flasche steht wieder am Fenster
34. „	6,71 „	**vorm.** 6,65 ccm **nachm.**
35. „	6,55 „	**vorm.** 6,69 „ **nachm.**
36. „	6,65 „	
37. „	6,65 „	
38. „	6,65 „	

Diese Zahlen deuten auf ein Gleichgewicht hin, welches den Arbeitsbedingungen angepaßt ist. Die Schwankungen am 34. und 35. Tage scheinen diese Behauptung eher zu beweisen als abzuschwächen.

Es empfahl sich nach diesen Ergebnissen, einen Vergleich auszuführen zwischen den Verhältnissen in einer braunen Stöpselflasche und denen in einem geschlossenen Rohr bei 25°. Die Fragen 5 und 6 können daher nebeneinander beantwortet werden. Es werden je 3 ccm Bromlösung titriert, welche einen Verbrauch an Thiosulfat aufweisen:

5. geschlossenes Rohr bei 25°		6. braune Stöpselflasche, Zimmertemperatur	
1. Tag	32,8 ccm	1. Tag	32,8 ccm
2. „	32,4 „	2. „	32,15 „
3. „	30,85 „	3. „	32,7 „
4. „	29,55 „	4. „	29,9 „
		5. „	30,0 „

Welche Rolle der Luftsauerstoff bei der Reaktion spielt, kann nach den Versuchen im geschlossenen Rohr nicht einwandfrei festgestellt werden. Da er aber nach den qualitativen Versuchen in großen Flaschen dennoch sicher an der Reaktion beteiligt ist, so müssen zum mindesten bei höherer Temperatur Spuren von ihm genügen, um eine Reaktion einzuleiten. Der Einfluß größerer Mengen von Sauerstoff auf die Reaktion Brom-Zimtsäure in Chloroform war schon früher in einem qualitativen Versuche dahin ausgelegt worden, daß seine Gegenwart die Reaktion unter bestimmten Bedingungen verzögert. Daß wir es mit einem Gleichgewicht zu tun haben, darauf deutet mehr als im Versuch 4 das Schwanken der Werte in der braunen Stöpselflasche, welche ja nicht alle Lichtwellen durchläßt. (Versuch 6.)

Hiermit konnten diese Versuche abgebrochen werden, da sie den einwandfreien Beweis erbracht haben, daß ich bei meinen Messungen unbedingt den Einfluß des Lichtes ausschalten mußte. Hierdurch wird die Nebenreaktion von Brom mit Chloroform mit den durch sie gebildeten Katalysatoren sehr stark unterdrückt. Gleichzeitig dürfen die schon früher erwähnten Angaben über ein „Schwanken" der Brom- bzw. Chlorkonzentration für das System $CHCl_3 + Br_2$ und die Beobachtungen von Herz und Mylius über ein Schwanken in den k-Werten zu Beginn der Reaktion für die Belange dieser Arbeit als hinreichend geklärt gelten.

Mit dem vorhergehenden Abschnitt war ein wesentlicher Teil der Vorarbeiten beendet. Es war ein Weg gefunden, auf dem man zu Werten kommen konnte, welche durch Nebenreaktionen und die durch einen Teil von diesen bedingte Bildung von Katalysatoren nicht merklich beeinflußt werden. Die hierzu nötigen Versuchsbedingungen sind in der Angabe der Arbeitsmethode bereits genannt worden, so daß an dieser Stelle auf eine Wiederholung verzichtet werden kann.

Die Problemstellung für den weiteren Arbeitsgang ergab sich aus der Frage, in wieweit gehorcht der Dunkelvorgang der zu beschreibenden Reaktion bei verschiedener Bromkonzentration der Gleichung für die bimolekulare Reaktion? Für die Lichtreaktion war u. a. von N. R. Dhar (loc. cit.) bereits festgestellt, daß diese in ihrer Geschwindigkeit praktisch unabhängig von der photoaktiven Komponente, hier dem Brom, sein soll.

Tabelle XXV.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,8329 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 16,5	x = 0,4235	k = 0,0250
t = 18	x = 0,4527	k = 0,0262
t = 20	x = 0,4849	k = 0,0270
t = 21	x = 0,4949	k = 0,0270
t = 22	x = 0,5268	k = 0,0298
	Mittel	k = 0,0270

Tabelle XXVI.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,721 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 11,5	x = 0,2115	k = 0,0148
t = 12	x = 0,2371	k = 0,0166
t = 12,5	x = 0,2384	k = 0,0160
t = 13,5	x = 0,2684	k = 0,0176
t = 14	x = 0,2759	k = 0,0177
	Mittel	k = 0,0165

Tabelle XXVII.

A = 2,653 Millimol Br_2
B = 1 „ Zimtsäure
20 ccm Chloroform

t = 6	x = 0,7970	k = 0,0541
t = 7,75	x = 0,8258	k = 0,0465
t = 8	x = 0,8258	k = 0,0450
t = 9	x = 0,8377	k = 0,0420
	Mittel	k = 0,0468

Tabelle XXVIII.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,2142 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 12	x = 0,02171	k = 0,00390
t = 13,5	x = 0,02853	k = 0,00466
t = 14	x = 0,02890	k = 0,00455
t = 17	x = 0,03391	k = 0,00447
t = 18	x = 0,03579	k = 0,00449
	Mittel	k = 0,00441

Tabelle XXIX.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,7077 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 3	x = 0,05756	k = 0,0126
t = 22	x = 0,4030	k = 0,0220
t = 26	x = 0,4282	k = 0,0211
t = 28	x = 0,4558	k = 0,0225
t = 44	x = 0,5458	k = 0,0225
t = 45	x = 0,5505	k = 0,0232
t = 46	x = 0,5553	k = 0,0233
t = 48	x = 0,5652	k = 0,0238
t = 50	x = 0,5776	k = 0,0247
	Mittel	k = 0,0218

Ein Vergleich der Tabelle XXIX mit der Tabelle XXVI zeigt ein langsames Ansteigen der Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit von k = 0,0126 bei t = 3 zu k = 0,0247 bei t = 50 Stunden Versuchsdauer. Im übrigen ist es aber unverkennbar, daß bei gleicher Zimtsäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Bromkonzentration recht erheblich zunimmt. Eine Gesetzmäßigkeit konnte auf Grund der wenigen Versuche nicht festgestellt werden und gehörte auch nicht zum Thema der vorliegenden Arbeit. Die Uebertragung der Konzentration und k-Werte in eine graphische Darstellung ergibt wegen der wenigen erhaltenen Punkte nicht mit Sicherheit, welche Punkte zusammengehören und eine gerade Linie bilden. Die Schwierigkeit wird durch den Mittelwert der Tabelle XXVII hervorgerufen, der geringer ist als zu erwarten war. Dies mag seinen Grund darin haben, daß bei Aufstellung dieser Tabelle eine kürzere Beobachtungszeit zugrunde gelegt werden mußte, als bei den anderen Reihen und die Reaktionsgeschwindigkeit ja bei stärkerer Bromkonzentration mit der Zeit ansteigt.

Für das Ziel dieser Arbeit war nur die Frage zu entscheiden, in wieweit die Gleichung für die bimolekulare Reaktion die tatsächlichen Vorgänge bei der Dunkelreaktion erfaßt. Diese kann damit beantwortet werden, daß bei gleichgehaltener Zimtsäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Bromkonzentration zunimmt.

Wie sich die Verhältnisse bei gleichgehaltener Bromkonzentration und steigender Zimtsäuremenge gestalten würden, wurde für die Dunkelreaktion der Zimtsäure mit Brom nicht experimentell geprüft, wohl aber bei der Lichtreaktion der Allozimtsäure, worüber später berichtet werden wird.

6.

Es wurde jetzt der Einfluß der verschiedenen farbigen Teile des Spektrums auf die Reaktion untersucht. Ich hoffte durch genaue Einhaltung der beschriebenen Arbeitsbedingungen die unvermeidliche Nebenreaktion, welche das Licht bewirkt, weitgehend zurückzuhalten. Das Ziel der hier beschriebenen Versuche war in erster Linie die

Feststellung, ob es gelingen würde, mit meinen Mitteln auch bei einer Lichtreaktion zu reproduzierbaren und damit auch vergleichbaren Werten zu kommen. Die Konzentration wurde möglichst in dem gleichen Verhältnis von 1 Millimol Zimtsäure zu 0,2 Millimol Brom gehalten.

Im Gegensatz zu den früher von mir benutzten 20 Watt Photolampen wurden jetzt farbige Osramlampen zu 50 Kerzen verwendet, die zwar keine idealen Lichtfilter darstellen, jedoch durchaus brauchbar waren, wie die Versuchsergebnisse zeigen. Sie wurden so verwendet, daß vor die im Thermostaten hängende Lampe eine andere vorgeschaltet wurde. Hierdurch wurde die Strahlungsintensität abgeschwächt und damit erreicht, daß die Farblichtreaktion mit bequem meßbarer Geschwindigkeit verlief. Gleichzeitig wurde hiermit der Vorteil verbunden, daß der Draht der Lampe nicht zur hohen Weißglut gebracht wurde, was sehr erwünscht war, da das Naturglas der Glühlampen nicht alle fremden Strahlen zu absorbieren vermag.

Mit einem Versuch bei rotem Licht wurde begonnen.

Tabelle XXX..

Versuch in rotem Licht.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,2861 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 12	x = 0,1121	k = 0,0191
t = 13	x = 0,1235	k = 0,0212
t = 15	x = 0,1539	k = 0,0245
t = 16,5	x = 0,1853	k = 0,0308
t = 17	x = 0,1435	k = 0,0193
t = 18,5	x = 0,1491	k = 0,0188
t = 19,5	x = 0,1427	k = 0,0167
t = 23	x = 0,1816	k = 0,0213

Mittel k = 0,0201 ohne t = 16,5

Die Werte für k zeigen keine Konstanz. Als eine Erklärung dafür konnte angenommen werden, daß sich einige Drähte der Glühlampe, welche nicht rotierend im Thermostaten hing, verfangen hatten und so eine ungleiche Bestrahlung hervorgerufen haben.

Der Versuch wurde deshalb wiederholt.

Tabelle XXXI.

Versuch in rotem Licht.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,19871 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 11	x = 0,14214	k = 0,0543
t = 12	x = 0,14083	k = 0,0488
t = 16	x = 0,12832	k = 0,0305
t = 18	x = 0,12181	k = 0,0246
t = 24	x = 0,14640	k = 0,0265

Mittel k = 0,0369

Auch dieser Versuch, bei welchem die als Lichtquelle benutzte Lampe zeitweise gedreht wurde, zeigt noch keine Konstanz.

Der Versuch wurde daher mit aller Sorgfalt nochmals durchgeführt. Die neuen Ergebnisse zeigt

Tabelle XXXII.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,08378 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 9	x = 0,04245	k = 0,0349
t = 10	x = 0,04554	k = 0,0349
t = 11	x = 0,03537	k = 0,0220
t = 12	x = 0,05198	k = 0,0370
t = 13	x = 0,04206	k = 0,0221
t = 16	x = 0,03013	k = 0,0123
t = 16,5	x = 0,04086	k = 0,0180
	Mittel	k = 0,0259

Auch dieser Versuch ergibt noch keine Konstanz. Ein Abnehmen der k-Werte mit der Zeit ist auch hier unverkennbar, jedoch nicht gleichmäßig. Deshalb lag der Verdacht nahe, daß unter dem Einfluß der Bestrahlung durch rotes Licht, dessen Energie nicht ausreicht, die Brommolekel in die Atome zu trennen, die Umlagerung des normalen Zimtsäuredibromids in die Alloform erfolgen könnte. Die Tatsache der Umlagerung war von Michael (loc. cit.) für die Dunkelrektion bei tiefer Temperatur behauptet worden. Von Sudborough war, wie schon früher erwähnt, diese Umlagerung nicht bestätigt worden.

Es wurde dementsprechend ein Versuch angesetzt, bei welchem Brom im Ueberschuß verwendet wurde. Ich ließ die Reaktion in der Bestrahlung mit rotem Licht zu Ende gehen und prüfte dann an Hand der Schmelzpunkte des durch Eindampfen bei rotem Licht auskristallisiertem Zimtsäuredibromids, ob durch Beimengung des bei 96° schmelzenden Allodibromides der Schmelzpunkt des normalen Dibromides herabgesetzt wird. Die Ergebnisse dieser Versuche berechtigen aber nicht zu dem Schluß, daß eine Umlagerung stattgefunden hat. Der Schmelzpunkt des normalen Dibromides liegt bei 196°. Nur in zwei Fällen wurde er bei 194°—196° abgelesen. Aber auch diese Herabsetzung des Schmelzpunktes kann auf zu langsame Erhitzung des Schwefelsäurebades zurückzuführen sein, da das Dibromid schon bei 160°—170° anfängt, Brom abzuspalten, was sich an einer Verfärbung kundgibt. Sollte sich dennoch Allodibromid gebildet haben, so kann dies nur in sehr untergeordneter Menge geschehen sein. Diese Versuche liefen 96 Stunden. Bei t = 71,5 Stunden wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für die Konzentrationen:

A = 11,249 Millimol Br_2
B = 1 „ Zimtsäure
in 20 ccm Chloroform zu

t = 71,5 x = 0,941 k = 0,0349 gemessen.

Da chemische Einflüsse des roten Lichts auf die Reaktion, die genauer zu untersuchen gewiß lohnend sein würde, nach den von mir erhaltenen Ergebnissen kaum in Frage kommen, so bleibt als Erklärung nur übrig, daß rein zufällige, äußere Umstände den Reaktionsverlauf verschieden gestaltet haben.

Als solche kämen in Frage:

1. Verschiedene Stellung und Abstand der Ampullen zu den Glühfäden der Lampe.

2. Verschiedene Schichtdicke der Reaktionsgemische.

3. Zufällige Verunreinigungen an dem Glaszylinder, in welchem sich die Lichtquelle befindet, oder Dazwischentreten eines Haltedrahtes zwischen Lichtquelle und Ampulle — kurz, eine Abschwächung der Intensität des eingestrahlten Lichtes durch Beschattung des Reaktionsgemisches.

Eine Abstellung dieser drei Fehlerquellen beweist aber keinesfalls die Unmöglichkeit einer Umlagerung durch die Einwirkung roten Lichtes. Eine nach Abstellung der drei Fehlerquellen erzielte Konstanz kann durchaus eine in gleicher Weise erfolgte Umlagerung in allen Ampullen verdecken. Eine Wiederholung dieses Versuches bei rotem Licht wurde später vorgenommen, nachdem geprüft worden war, wie sich die Reihen verhalten würden, die mit anderen Lichtarten bestrahlt wurden.

Es folgte ein Versuch, welcher bei gelbem Licht durchgeführt wurde.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,2742 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 11,17	x = 0,2603	k = 0,1436
t = 12,33	x = 0,2616	k = 0,1348
t = 13,0	x = 0,2657	k = 0,1457
t = 16	x = 0,2664	k = 0,1216
t = 17	x = 0,2679	k = 0,1218
		Mittel k = 0,133

Es ist hier ein Abnehmen der k-Werte festzustellen, welches jedoch fast gleichmäßig erfolgt, wie die graphische Darstellung zeigt.

Etwas abweichend von dem Gang der bei gelbem Licht durchgeführten Reaktion ist der Versuch, welcher bei grünem Licht ausgeführt wurde. Das Brom hat nach Plotnikow im grünen Teil seines Spektrums keinen Streifen photochemischer Absorption, sondern nur eine „thermische" Absorption. Er erhielt auch bei seinen Versuchen in diesem Teile des Spektrums eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit denen im gelben und blauen Teil des Spektrums. Es mußte sich zeigen, was mein grünes Lichtfilter leisten würde.

Tabelle XXXIV.

Versuch bei grünem Licht.
A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,26824 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 11	x = 0,2506	k = 0,131
t = 11,5	x = 0,2528	k = 0,132
t = 12,5	x = 0,2570	k = 0,136
t = 13,5	x = 0,2587	k = 0,133
		Mittel k = 0,133
t = 17	x = 0,2608	k = 0,111

Der Mittelwert ist genau der gleiche, wie bei Reihe XXXIII. Indessen scheint auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit gegen das Ende der Reaktion hin stark abzunehmen, wie der allerdings von mir mit Vorbehalt außerhalb der Tabelle angegebene Wert für t = 17 Stunden zu k = 0,111 zeigt. Wird dieser Wert mit in die Tabelle eingezogen, so ergibt sich allerdings eine etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeit gegen das gelbe Licht. Auch dieser Versuch sollte noch einmal gemacht werden, um die Richtigkeit einiger beim Experiment gemachter Beobachtungen zu prüfen.

Hiermit kam ich zur Prüfung der Einwirkung von blauem Licht, welches ebenso wie die anderen Lichtarten durch eine Osram-Lampe erzeugt wurde, welcher eine andere Lampe vorgeschaltet war.

Plotnikow und Dhar hatten für das blaue Licht eine starke Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Ein qualitativer Versuch, der von mir angestellt wurde, hatte das gleiche Ergebnis. Deshalb mußte diesen Versuchen eine kürzere Beobachtungszeit zugrunde gelegt werden. Außerdem erschien es zweckmäßig, die Bromkonzentration gegen die anderen Versuche etwas zu erhöhen, weil mit einem schnelleren Bromverbrauch gerechnet werden mußte.

Tabelle XXXV.

Versuch bei blauem Licht.
A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,444 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 2	x = 0,19845	k = 0,144
t = 3	x = 0,2461	k = 0,136
t = 9,5	x = 0,4073	k = 0,162
t = 10,5	x = 0,41205	k = 0,160
t = 11	x = 0,4178	k = 0,162

Die ersten beiden Versuche (t = 2 u. 3) berechtigen zu der Annahme, daß entsprechend den in den Vorversuchen gefundenen Tatsachen die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf ihre k-Werte schnell zurückgehen würde, um allmählich einen konstanten Wert anzunehmen. Aus diesem Grunde wurde der Versuch 6 Stunden lang unterbrochen, wozu der Wert von t = 3 mit x = 0,2461 durchaus

Berechtigung gab. Es wurde nach 6 Stunden ein k-Wert gefunden, der erheblich höher lag, als der Wert der Anfangsgeschwindigkeit. Dies ist eine Beobachtung, die nicht ohne Wichtigkeit ist, da die Möglichkeit besteht, daß im blauen Licht bevorzugt die Katalysatoren gebildet werden, welche die Reaktion beschleunigen. Obwohl die bei den Lichtversuchen gefundenen Werte zuverlässig sind, beschloß ich dennoch, einen Teil der Versuche zu wiederholen, um auch die Reproduzierbarkeit der Lichtversuche zu beweisen, bei denen mit der Bildung von Katalysatoren aus Nebenreaktionen gerechnet werden mußte. Deshalb unternahm ich noch folgende Lichtversuche, die nach meiner Meinung die Grenze dessen darstellen, was bei meiner Versuchsanordnung geleistet zu werden vermag.

7.

Im Vorstehenden hat es sich gezeigt, daß die Versuchrseihen, die mit rotem Licht ausgeführt waren, einige Mängel aufzuweisen haben und daß die bei gelber und grüner Bestrahlung durchgeführten Versuchsreihen einen gleichen Durchschnittswert aufweisen. Es galt nun, die Arbeitstechnik durch Einhaltung noch so nebensächlich erscheinender Handgriffe und durch Beobachtung kleinlich erscheinender Vorsichtsmaßregeln so zu verfeinern, daß die Fehlergrenzen noch weiter eingeengt wurden. Nur dadurch konnte erreicht werden, daß die nach dem Vohergehenden nur kleinen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit gelbem oder grünem Licht auch in den Zahlenwerten sichtbar werden können.

In wieweit dies gelungen ist, zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle XXXVI.

Versuch in rotem Licht.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,1205 „ Br_2

t = 8	x = 0,04279	k = 0,0242
t = 9	x = 0,04563	k = 0,0234
t = 10,5	x = 0,04719	k = 0,0209
t = 11	x = 0,05158	k = 0,0226
t = 12	x = 0,05611	k = 0,0236
t = 14,5	x = 0,06499	k = 0,0240
	Mittel	k = 0,0230

Die erhaltene Konstanz ist anbetracht der geringen Brommenge, welche zudem noch in einem zwei Phasen bildenden System titriert werden mußte, ausreichend zu nennen. Die geringe Konzentration mußte angewendet werden, weil es schien, daß hierin die Nebenreaktionen weniger stören. Außerdem aber, weil die von anderer Seite gehegte Befürchtung, das Brom würde nicht völlig im Chloroform gelöst bleiben, sondern den Dampfraum über die Lösung stark erfüllen, wenig Wahrscheinlichkeit behielt. Hatte ich früher bei rotem Licht keine Konstanz in den k-Werten erhalten können, so war diese jetzt dadurch erreicht worden, daß alle Ampullen während der Ver-

suchszeit erreichbar gleichmäßigen Bedingungen ausgesetzt wurden. Hieraus geht hervor, daß der Rotlichtversuch der empfindlichste von allen von mir angestellten Versuchen gegen äußere Einflüsse ist.

Es hatte sich weiterhin als nötig erwiesen, die Versuche, bei grünem und gelbem Licht zu wiederholen, um festzustellen, ob ein Herausarbeiten eines Unterschiedes zwischen diesen beiden Reihen möglich ist oder ob die von mir benutzten Lichtfilter dieses nicht möglich machen.

Es wurde zunächst der bei gelbem Licht durchgeführte Versuch erneut beobachtet.

Tabelle XXXVII.

Versuch in gelbem Licht.
A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,19463 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 9	x = 0,18200	k = 0,1518
t = 10,5	x = 0,18510	k = 0,1444
t = 12,5	x = 0,18596	k = 0,1282
t = 13	x = 0,18652	k = 0,1232
t = 14	x = 0,18815	k = 0,1227
t = 15	x = 0,18841	k = 0,1162
	Mittel	k = 0,1310

Es zeigt sich auch hier wieder, daß in dem Spektralgebiet, wo das Brom nach Plotnikow einen „Streifen photochemischer Absorption" besitzt, ein starkes Abfallen der Konstanten auffällt, welches auch bei meinen früheren Versuchen beobachtet wurde.

Ebenfalls mit größter Aufmerksamkeit wurde hierauf noch einmal die Reaktion bei grünem Licht durchgeführt. Die Ergebnisse werden hier wiedergegeben.

Tabelle XXXVIII.

Versuch in grünem Licht.
A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,14399 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 11,5	x = 0,13497	k = 0,1158
t = 12	x = 0,13506	k = 0,1114
t = 12,5	x = 0,13540	k = 0,1085
t = 13	x = 0,13740	k = 0,1104
t = 13,5	x = 0,13815	k = 0,1148
	Mittel	k = 0,1121

Es zeigt sich erstens, daß trotz der ungenügenden Lichtfilter, die mir zur Verfügung standen, bei geeigneter Arbeitsweise sich doch noch ein schwacher Unterschied in der Gelb- und Grünlichtreihe herausarbeiten läßt. Zweitens zeigt sich auch vor allem deutlich, daß an den Stellen des Absorptionsspektrums des Broms, wo kein Streifen „photochemischer Absorption" liegt, eine wirkliche Konstante erzielt wird, während die anderen einen „Gang" aufweisen, aus denen man eigentlich keinen Mittelwert ziehen sollte.

In den schon mehrfach erwähnten Arbeiten von Plotnikow und Padoa war gefunden worden, daß die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes bedeutend höher ist, als die Wirkung weißen Lichtes [73]). Besonders augenfällig wurden diese Erscheinungen, wenn die für die verschiedenen Frequenzen verschieden langen Induktionsperioden beachtet wurden, d. h., wenn man die Intensität der verschiedenen Lichtarten so einwirken ließ, daß für gleiche Zeiten gleiche photochemische Wirkungen erzielt wurden. Dann ergab sich, daß die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes verglichen mit der Wirkung weißen Lichtes für $CHCl_3$ 320 %, für CCl_4 dagegen eine um 189 % größere Wirkung ausübte [74]).

Es erschien daher geboten, auch meinen Versuchen einen solchen anzugliedern, bei welchem eine ebenfalls 50 kerzige Lampe aus farblosem Glas als Lichtquelle diente, der ebenso wie bei allen vorhergehenden Versuchen eine gleich starke Lampe vorgeschaltet war. Das so erhaltene Licht war nicht rein weiß, sondern stark gelblich gefärbt. Ich konnte also nicht die Wirkungen von rein weißem Licht — bei welchem die Reaktion unmeßbar schnell verlaufen würde — mit der Wirkung von farbigem Licht vergleichen, sondern nur die Wirkung der von mir benutzten weißgelbglühenden Lichtquelle mit den Wirkungen, welche diese durch farbiges Glas verkleidet ausübt.

Immerhin entbehrt dieser Versuch nicht des Interesses.

Tabelle XXXIX.

Versuch in weißem Licht.

A = 1 Millimol Zimtsäure
B = 0,13776 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 1	x = 0,10385	k = 0,6509
t = 2	x = 0,12165	k = 0,5079
t = 3	x = 0,12975	k = 0,4162
t = 4	x = 0,21975	k = 0,3407
	Mittel	k = 0,4789

Dieser Versuch zeigt ebenfalls einen starken Abfall der Konstanten, aber der Mittelwert zeigt nicht, wie nach Plotnikow und Padoa erwartet werden konnte, einen geringeren Wert als die Summe der bei farbigem Licht erhaltenen Konstanten, sondern die Summe der Wirkungen allen farbigen Lichtes ist gleich der Wirkung der nicht mit Filtern umgebenen Lichtquelle.

Da ich bei meinen Versuchen keine starke Lichtquelle anwenden konnte und deshalb wegen der einmal gegebenen Versuchsanordnung eine in ihrer Leuchtkraft nur halb ausgenutzte elektrische Glühlampe benutzte, so darf wohl mit einiger Berechtigung angenommen werden, daß die von Padoa und Plotnikow gefundene „Hemmung" in der Wirkung weißen Lichtes — wenn sie überhaupt besteht — nur den kurzen Wellenlängen des Spektrums zuzuschreiben ist. Nach meinen

[73]) Z. phys. Chem. **120**, 202 (1926).
[74]) Z. phys. Chem. **120**, 202 (1926).

Beobachtungen ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß wir es dort mit der addierten Wirkung von im Licht entstandenen Katalysatoren zu tun haben.

Hiermit kann ich den ersten Teil meiner Arbeit schließen. Er beschäftigt sich mit der Einwirkung von Brom auf normale Zimtsäure vom Fp. 133° in Gegenwart von Chloroform. Der Vorgang wurde im Dunkeln und im Licht von verschiedener Wellenlänge untersucht. Obwohl diese Reaktion bereits früher von Moser, Herz und Mylius, Plotnikow, Padoa und Dhar untersucht worden war, mußte ich die Messungen dennoch wiederholen, da ja die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich von äußeren Faktoren abhängig ist und besonders, da diese hier als Grundlage für Vergleiche dienen soll.

Die von mir angestellten Untersuchungen hatten die Arbeitsbedingung festzulegen, in denen die Reaktion Brom + Zimtsäure in Chloroform frei von Nebenreaktionen nach der Gleichung für die bimolekulare Reaktion verläuft, so daß die erhaltenen Konstanten mit Sicherheit nur dieser Reaktion zukommen. Nur unter diesen Bedingungen kann mit Sicherheit aus der Messung der k-Werte ein Reagenz auf Veränderung im Molekül geschaffen werden.

Das Hauptergebnis dieses Teiles der Arbeit ist demnach die Feststellung, daß die Reaktion Brom + Zimtsäure in Chloroform bei Anwendung geringer Bromkonzentration in rotem Licht zur Dunkelreaktion angesetzt, fast frei von Nebenreaktionen nach kurzer „Induktionsperiode" mit nur geringer Beschleunigung bis zu Ende verläuft (cf. die graphische Darstellung).

Weiterhin hatte dieser Teil noch einige neue Beobachtungen ergeben, die in Kürze hier zusammengefaßt werden mögen.

1. Versuche, bei vollem und zerstreutem Tageslicht zu einer Konstanz oder Reproduzierbarkeit der Versuche zu gelangen, schlugen fehl, da sich die Reaktion als zu lichtempfindlich erwies.

2. Versuche bei künstlichem Licht im Thermostaten, bei Verrichtung der Handgriffe im Tageslicht zu einer Konstanz der Werte zu gelangen schlugen fehl. Sie führten aber zu einer Reihe wichtiger Beobachtungen.

3. Es wurde eine Beobachtung an der Reaktion Zimtsäure + Brom in Chloroform nach plötzlichem Abstellen der Lichtquelle gemacht, die von mir als photochemische Nachwirkung gedeutet wurde.

4. Es wurde beoachtet, daß ein wenig konzentrierte Lösung von Brom in Chloroform, welche dem Licht einige Zeit ausgesetzt war, im Dunkeln völlig ausbleichte. Eine gleichzeitig in den Schrank gestellte aber dem Licht nicht ausgesetzte Lösung von Brom in Chloroform zeigte keine merkliche Veränderung in ihrer Farbe.

Ich deute dies als eine photochemische Nachwirkung von im Licht gebildeten Katalysatoren.

5. Die unter 4 genannte Reaktion scheint bei gewisser Konzentration zu einem Gleichgewicht zu führen, da ein Animpfen frischer Lösung zu einer Verlangsamung des Ausbleichens führte.

6. Wird eine Lösung von Brom in Chloroform lange Zeit im Licht stehen gelassen, so erhält der Dampf über der Lösung im weiteren Verlauf der unter 4 und 5 genannten Reaktionen einen Geruch ähnlich dem Perstoff ($Cl.COO.CCl_3$).

7. Es wurde gefunden, daß nicht alle Katalysatoren, welche die Reaktion beschleunigen, aus Verunreinigungen des Broms stammen. Reinstes Brom zeigte ebenfalls katalytische Nachwirkungen. Es konnte bewiesen werden, daß diese Katalysatoren, wenn sie nicht vorhanden waren, dennoch im Reaktionsgemisch gebildet werden können. Da gleichzeitig Brom verschwindet, so muß angenommen werden, daß die unter 4 genannte photochemische Reaktion $Br_2 + CHCl_3 = CBrCl_3 + HBr$ in ihren Endprodukten diese Katalysatoren enthält.

8. Es wurde in Ergänzung zu 4 festgestellt, daß selbst bei mehrtägiger Bestrahlung eines System Brom + Zimtsäure + Chloroform mit rotem Licht der Bromverlust und die Bildung von Katalysatoren verschwindend klein ist.

9. das von anderer Seite beobachtete Schwanken in den Konstanten zu Beginn der Reaktion konnte von mir durch alleinige Ausschaltung photochemisch wirksamer Strahlen beim Ansetzen der Versuche vermieden werden.

10. Bei der graphischen Darstellung der k-Werte ergibt sich für die photochemisch wirksam belichteten Reaktionen zu Beginn der Reaktion zunächst eine schnelle Abnahme der Geschwindigkeit, darauf mit Abnahme der Bromkonzentration im Reaktionsgemisch ein langsames Abflauen der Reaktionsgeschwindigkeit. In der graphischen Darstellung drückt sich dies so aus, daß die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit eine mehr oder weniger steil abfallende Kurve ergeben.

11. Es ergab sich, daß eine Konstanz nur bei den Versuchen mit rotem und grünem Licht erhalten werden kann. Bei der Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit gelbem, blauem und fast weißem Licht zeigen die k-Werte einen „Gang", d. h. in den Gebieten, wo das Brom nach Plotnikow keinen Streifen „photochemischer Absorption" zeigt, ist ein ruhiger gleichmäßiger Verlauf in der Bromabnahme zu vermerken, der der Gleichung für die bimolekulare Reaktionen entspricht. Der Reaktionsverlauf in den anderen Spektralgebieten, ergibt mit der Bromabnahme im Reaktionsgemisch einen deutlichen Abfall in den Werten der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Auf der Beobachtung 6 konnten die Arbeitsbedingungen für alle folgenden Versuche aufgebaut werden.

Erläuterungen zu den graphischen Darstellungen zum ersten Teil.

Von den graphischen Darstellungen können nur die wichtigsten im Druck wiedergegeben werden.

Die Ergebnisse der Messungen kommen in folgenden Figuren zur Darstellung:

Zu Vergleichszwecken in Fig. IV.
Eine Darstellung der Dunkelreaktion erfolgt in der Figur I.

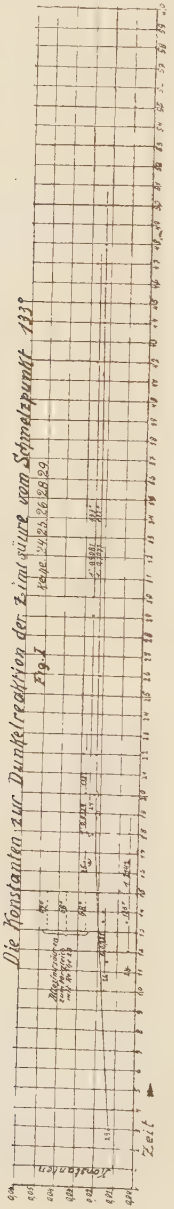


Fig. I.

Eine Darstellung der Lichtreaktion ist in Figur II gegeben.

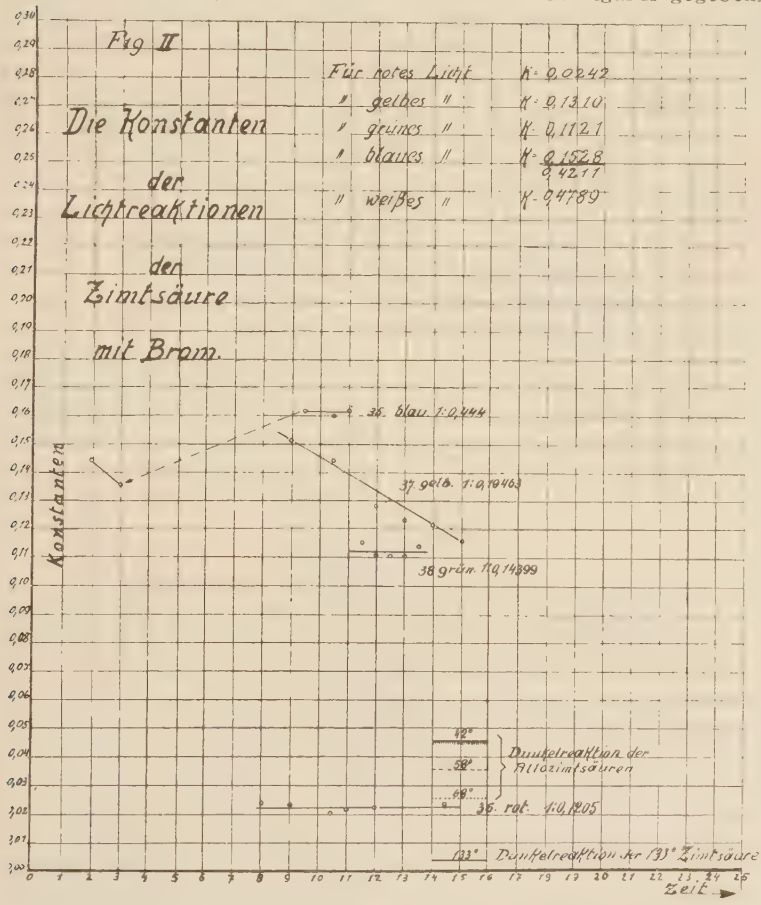


Fig. II.

Figur I gibt die Konstanten der Geschwindigkeit der Dunkelreaktionen an. Es zeigt sich erstens die Abhängigkeit von der Bromkonzentration darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit verringerter Bromkonzentration sinkt, zweitens wird für die höhere Bromkonzentration die Induktionsperiode recht deutlich.

Die Reihe 28 zeigt, wie sich die Induktionsperiode anscheinend vermeiden läßt. Zum Vergleich sind die Dunkelreaktionen der Allozimtsäuren eingetragen.

Figur II gibt die Konstanten der Geschwindigkeit der Lichtreaktion wieder. Nur die Reaktionen bei rotem und grünem Licht zeigen eine annähernde Konstanz. Die Gelblichtreaktion dagegen zeigt ein

starkes Abfallen gegen Ende der Reaktion. Die Reaktion mit blauem Licht deutet durch einen Sprung aus einer zunächst wie bei gelbem Licht abfallenden Kurve in eine höhere Lage auf die Bildung eines Katalysators hin.

Zum Vergleich sind die Konstanten der Dunkelreaktion eingetragen.

Der ungefähre Bromverbrauch nach 15-stündiger Reaktion dürfte betragen:

für die Dunkelreaktion	14,37 %
für rotes Licht	54,72 %
für blaues Licht	99—100 %
für gelbes Licht	96,80 %
für grünes Licht	96,03 %

der angewandten Brommenge

II. Teil.

Die Geschwindigkeit der Anlagerung von Brom an Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68 °.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf die Feststellung, ob die Veränderung der Konstitution des Moleküls der Zimtsäure, die sich durch die cis-trans-Isomerie ergibt, auch zu meßbarer Veränderung in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Brom ergibt. Obwohl sich bei der trans-Form bereits ergeben hatte, daß die Dunkelreaktion allein geeignet sein dürfte, Schlüsse über eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Konstitution bewirkt wird, zu gestatten, wurden auch die Lichtversuche bei der cis-Form zu Vergleichszwecken durchgeführt.

Nach der Literaturübersicht im theoretischen Teil waren bisher nur von J. Reich †, J. Arans, J. Potok und H. Tempel Versuche an einem Allozimtsäurederivat gemacht worden, mit dem Ergebnis, daß die cis-Form schneller Brom aufnimmt als die trans-Form. Diese Beobachtung war an festen Stoffen gemacht worden. Die Versuche Barrets und Lapworths in wässriger Lösung verliefen so schnell, daß eine Messung nicht möglich war.

Ich machte zunächst einen Dunkelversuch mit der Allozimtsäure vom Fp. 68 °. Die Konzentration wurde nach Möglichkeit den Versuchen des ersten Teiles der Arbeit angepaßt.

Tabelle XXXX.

Versuch im Dunkeln.
A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°
B = 0,2833 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 14	x = 0,1722	k = 0,0323
t = 14	x = 0,1720	k = 0,0322
t = 15	x = 0,1731	k = 0,0304
t = 25	x = 0,2292	k = 0,0338
t = 38	x = 0,2488	k = 0,0291
t = 39	x = 0,2554	k = 0,0314
t = 40	x = 0,2578	k = 0,0319
t = 46	x = 0,2660	k = 0,0327
	Mittel	k = 0,0317

Da die Konstanz während der 46-stündigen Versuchsdauer eine leidlich gute geblieben war, wurde nur eine Kontrollreihe angesetzt, welche gleichzeitig die Frage entscheiden sollte, ob auch bei der Allozimtsäure eine Verringerung der Bromkonzentration eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben würde.

Tabelle XXXXI.

Versuch im Dunkeln.
A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°
B = 0,0232 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 13	x = 0,10555	k = 0,0254
t = 19	x = 0,13095	k = 0,0266
t = 20	x = 0,1342	k = 0,0254
t = 38,17	x = 0,1811	k = 0,0288
t = 40,25	x = 0,1813	k = 0,0274
	Mittel	k = 0,0267

Die Konstanz ist auch hier recht gut. Angesichts der außerordentlich geringen Brommenge, die in einem 2-Phasensystem mit ungeeichten Büretten zurücktitriert werden mußte, ist aber eine größere Uebereinstimmung nur sehr schwer zu erreichen.

Die wenig geringere Bromkonzentration ergab auch hier, aber mehr wie bei der Säure vom Fp. 133°, eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Wesentlich ist das Ergebnis, daß die gelöste, nicht substituierte labile Allozimtsäure erheblich schneller in der Dunkelreaktion mit Brom reagiert, als die trans-Form bei gleicher Bromkonzentration.

In Bestätigung früherer Beobachtungen und der im theoretischen Teil angestellten Erwägungen kann aus dieser Messung verallgemeinernd geschlossen werden, daß von zwei isomeren Stoffen der Aethylenreihe der labile schneller Brom aufnimmt als der stabile.

Hieraus ergibt sich, daß wir durch die Messung der nicht durch Nebenreaktion beeinflußten Reaktionsgeschwindigkeit im Zweifelsfalle entscheiden können, ob zwei Stoffe isomer oder polymorph sind.

Diese Methode wird im dritten Teil der experimentellen Arbeiten herangezogen werden, um aus der Gleichheit oder Ungleichheit der Reaktionsgeschwindigkeit Schlüsse auf die Konstitution der beiden labilen Allozimtsäuren vom Fp. 58° und 42° zu ziehen.

Zunächst wurden an der Allozimtsäure vom Fp. 68° Versuche bei farbigem Licht gemacht, um zu prüfen, ob sich auch hierbei wesentliche Verschiedenheiten gegen die trans-Zimtsäure ergeben. Eine Umwandlung der labilen Allozimtsäure vom Fp. 68° in die stabile Form der Zimtsäure vom Fp. 133° scheint bei meinen Versuchen nicht in merklicher Weise erfolgt zu sein, da eine Probe des erhaltenen Allozimtsäuredibromides den Schmelzpunkt vom 92° zeigte, d. h. den Schmelzpunkt, der in der Literatur für das Allozimtsäuredibromid angegeben wird.

Auch hier bei der Allozimtsäure vom Fp. 68° wurden die Lichtreaktionen mit einem Versuch bei rotem Licht begonnen. Die Ergebisse sind folgende.

Tabelle XXXXII.

Versuch in rotem Licht.

A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°
B = 0.1655 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 14,5	x = 0,1326	k = 0,0528
t = 15	x = 0,1328	k = 0,0513
t = 16	x = 0,1363	k = 0,0516
t = 17,5	x = 0,1411	k = 0,0511
t = 18	x = 0,1413	k = 0,0524
t = 19	x = 0,1438	k = 0,0514
	Mittel	k = 0.0517

Die Konstanz, die hier bei rotem Licht im Gegensatz zur Säure vom Fp. 133° sofort erhalten wurde, ist ausreichend. Auch hier zeigt sich wie bei dem zuletzt ausgeführten gleichen Versuche an normaler Zimtsäure kein Gang. Außerdem ist gegen die Dunkelreaktion eine nicht unerhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, die ungefähr gleich groß ist wie bei der 133° Säure.

Es folgte die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit gelbem Licht in der gleichen Weise wie bei den früheren Versuchen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XXXXIII zusammengefaßt.

Tabelle XXXXIII.

Versuch in gelbem Licht.

A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°

B = 0,12069 „ Br_2

20 ccm Chloroform

t = 10,5	x = 0,1046	k = 0,0895
t = 11	x = 0,1048	k = 0,0860
t = 12	x = 0,1073	k = 0,0858
t = 13	x = 0,1095	k = 0,0859
t = 15	x = 0,1133	k = 0,0879
t = 16	x = 0,1148	k = 0,0894
	Mittel	k = 0,0874

Im Gegensatz zur Zimtsäure, wo der gleiche Versuch zu einem ausgesprochenen Gang in den k-Werten der Reaktionsgeschwindigkeit führt, erhalte ich hier eine recht brauchbare Konstanz. Der Versuch unterscheidet sich von dem vorgenannten nur dadurch, daß dort die Bromkonzentration etwas höher war. Die Beobachtungszeit war gleich. Da auch die Lichtquelle die gleiche war und dementsprechend gleichviel Brommolekeln gespalten wurden, so darf man den Schluß ziehen, daß mit der Veränderung der Konstitution des Zimtsäuremoleküls von der trans-Form in die cis-Form und des damit bewirkten andersartigen Ausgleichs der Restkraftfelder nicht nur die Geschwindigkeit der Bromanlagerung, sondern, wie zu erwarten, auch der Mechanismus der Anlagerung verändert wird. Will man die hohe Anfangsgeschwindigkeit bei der Bromierung der 133° Säure auf kurzlebige Katalysatoren zurückzuführen, so kann man annehmen, daß die vielleicht auch hier gebildeten Produkte der Nebenreaktion nicht in der gleichen Weise wie bei der trans-Form als Katalysatoren zu wirken vermögen. Demnach müßte auch die Katalysatorenwirkung in besonderen Fällen spezifisch an die Konstitution eines Körpers gebunden sein. Dieser Schluß gilt unter der Voraussetzung, daß der „Gang" auch bei den anderen Farblichtreaktionen der Allozimtsäure vom Fp. 68° ausbleibt.

Es folgt der bei grünem Licht ausgeführte Versuch. Hier war auch bei der 133° Säure kein „Gang", aber eine weniger große Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet worden.

Tabelle XXXXIV.

Versuch in grünem Licht.

A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°

B = 0,1709 „ Br_2

20 ccm Chloroform

t = 12	x = 0,1500	k = 0,0855
t = 13	x = 0,1537	k = 0,0887
t = 14,5	x = 0,1571	k = 0,0855
t = 15	x = 0,1594	k = 0,0889
t = 16	x = 0,1613	k = 0,0892
t = 17	x = 0,1622	k = 0,0869
	Mittel	k = 0,0874

Der Mittelwert liegt, wie ersichtlich, in genau der gleichen Größenordnung wie bei der mit gelbem Licht bestrahlten Reihe. Würde man den anscheinend herausfallenden Wert von t = 16 fortlassen, was mir jedoch nicht angängig zu sein scheint, so ergibt sich der Mittelwert von k zu 0,0870. Da die Sicherheit der k-Werte in der vierten Dezimalstelle schon nicht mehr sehr groß ist, konnte ich mich auf keine Kontrollversuche einlassen, da die Menge der vorhandenen Allosäure größte Sparsamkeit gebot.

Da die bisher von mir mit der Allozimtsäure erhaltenen Werte ein viel ruhigeres Bild von dem Verlauf der Bromierungsreaktion als die stabilere 133° Zimtsäure ergaben, konnte ein gleiches auch von der Reaktion bei blauem Licht erwartet werden. Im Bereich dieses Spektralgebietes liegt nach Plotnikow und Padoa die größte Photoempfindlichkeit des Broms. Hier soll die Reaktion mit Brom am stärksten durch Lichtenergie beschleunigt werden. Die erhaltenen Werte zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle XXXXV.

Versuch in blauem Licht.

A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°
B = 0,10574 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 16	x = 0,1004	k = 0,0874
t = 16,5	x = 0,1006	k = 0,0870
t = 19	x = 0,1029	k = 0,0896
t = 19,5	x = 0,1031	k = 0,0891
	Mittel	k = 0,0882

Wert aus Reihe XXXXVIII.

t = 11,5 k = 0,127

Die Werte zeigen in der Tat eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit an. Aber in keiner Weise ist die Beschleunigung erheblich zu nennen. Auch hierin unterscheidet sich die Allozimtsäure. Es ist erstens kein Gang in den Werten, zweitens aber auch keine erhebliche Beschleunigung gegen die anderen Lichtarten festzustellen. Es ist nicht völlig ausgeschlossen, daß die kleineren Werte zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen sind, daß das Ende der Reaktion betrachtet worden ist; denn in einer späteren Versuchsreihe wird für t = 11,25 und A = 1 Millimol Allozimtsäure, B = 0,116 Millimol Br_2 der Wert der Konstanten zu k = 0,127 gefunden. Demnach kann man auch für die blaue Lichtreaktion einen schwachen Gang annehmen. Der Mittelwert der Blaulichtreaktion würde dementsprechend zu 0,107 für den k-Wert anzugeben sein. Die Beschleunigung gegen die Dunkelreaktion wäre demnach eine fünffache gegen eine vierzigfache bei der 133° Säure. Allerdings wurde dort auch eine höhere Bromkozentration angewendet. Die hier gefundene Beschleunigung steht aber trotz allem in keinem Verhältnis zu der Beschleunigung, die bei der 133° Säure gefunden wurde. Auch hier scheint das Gleiche zu gelten, was bei der Gelb-

lichtreaktion bemerkt worden ist: Man kann sich schwer dem Eindruck entziehen, daß die Veränderug der Konstitution und damit der Restkraftfelder der Doppelbindung eine erhebliche Veränderung des Mechanismus der Bromanlagerung bewirkt hat. Außerdem scheint besonders auch hier das Experiment darauf hinzudeuten, daß die Katalysatorenwirkung der Nebenreaktionen hier bei der Allozimtsäure vom Fp. 68° wengier wirksam wird.

Um die Einzelwirkung der Farben des Spektrums mit der Wirkung der unverdeckten Lichtquelle zu vergleichen, wurde auch bei der Allozimtsäure ein Versuch mit zusammengesetztem, also weißem Licht, angefügt:

Tabelle XXXXVI.

Versuch in weißem Licht.

A = 1 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 68°

B = 0,13981 „ Br_2

20 ccm Chloroform

t = 1	x = 0,09574	k = 0,5321
t = 2	x = 0,11853	k = 0,4435
t = 3	x = 0,12670	k = 0,3755
t = 4	x = 0,12944	k = 0,3108
	Mittel	k = 0,4154

Auch diese Werte geben in der graphischen Darstellung eine steil abfallende Kurve. Wenn es erlaubt ist, aus dem Gang der Werte einen Mittelwert herauszunehmen, so ergibt auch dieser einen etwas höheren Wert als die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes.

Bei der Zimtsäure vom Fp. 133° war eine dreißig- bis vierzigfache Beschleunigung der Reaktion durch die unverdeckte Lichtquelle beobachtet worden. Mithin ist es auffällig, daß trotz der größeren Beschleunigung, die die Dunkelreaktion der Allozimtsäure gegen die 133° Säure aufweist, diese in ihren Lichtreaktionen nicht auch die verhältnismäßig gleiche Beschleunigung gegen ihre Dunkelreaktion aufweist.

Die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes + der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion beträgt bei der Allozimtsäure k = 0,3584, während die ungefilterte Lichtquelle den Wert von k = 0,4154 ergibt

Wenn ich angebe, daß die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes gleichgroß wie die Wirkung seiner Komponenten ist, so muß ich darauf hinweisen, daß ein direkter Vergleich mit den Angaben Padoas insofern nicht erfolgen kann, weil dieser seine abnorm hohen Abweichungen in den k-Werten dadurch erhielt, daß er bei jeder von ihm untersuchten Einwirkung jeder Strahlung gleiche Intensität gab und die Induktionsperiode für jede Wellenlänge ausschaltete, während ich aus meiner Lichtquelle die einzelnen Spektralfarben herausfiltrierte und die so erhaltenen Werte mit der Wirkung der ungeschützten Lichtquelle verglich. Dennoch glaube ich meine im vorigen Teil geäußerten Bedenken gegen die Annahme einer stärkeren Wirkung des farbigen als des weißen Lichtes aufrecht erhalten zu müssen.

Es verdient besonders erwähnt zu werden, daß das Arbeiten mit der Allozimtsäure vom Fp. 68° ein direkt angenehmes war, im Vergleich zu den Erfahrungen, die bei der Bearbeitung der 133° Säure gemacht wurden. Die Allozimtsäure zeigte sich erheblich unempfindlicher gegen kleine Störungen als die 133° Säure, bei der durch diese auch die Reproduzierbarkeit der Versuche beeinträchtigt wurde.

Mit den bisher gemachten Versuchen war das Problem, soweit es das Ziel dieser Arbeit betrifft, gelöst, da sich in der Tat eine Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Zimtsäure und Allozimtsäure ergeben hat. Dennoch schien es wichtig, im Rahmen dieser Arbeit festzustellen, wie groß die Abhängigkeit der k-Werte von der Konzentration ist.

Gosh und Purkayestha hatten in ihrer Arbeit: Reaktionsgeschwinddigkeit zwischen Brom und 1. Zimtsäure, 2. Stilben [75]) bemerkt, daß entgegen allen bisherigen Vorstellungen über die Photoreaktion die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Konzentration der lichtempfindlichen Komponente — hier dem Brom — abhängig sei, sondern von der Konzentration der Zimtsäure. Um die Verhältnisse bei der Allozimtsäure vom Fp. 68° festzustellen, wurden noch zwei Versuche angesetzt, in denen die Bromkonzentration gleichgehalten wurde, während die Konzentration der Allozimtsäure variiert wurde. Die Bestrahlung des Reaktionsgemisches geschah durch blaues Licht, um das Brom in seinem lichtempfindlichsten Absorptionsbereich anzuregen.

Der Versuch gab folgende Ergebnisse:

Tabelle XXXXVII.
Versuch in blauem Licht.

1.	A = 2 Millimol Allozimtsäure t = 11,5 B = 0,16368 „ Br_2 x = 0,15765	k = 0,662
2.	A = 1,5 „ Allozimtsäure t = 11.5 B = 0,16368 „ Br_2 x = 0,1568	k 0,0864
3.	A = 1 „ Allozimtsäure t = 11,5 B = 0,16368 „ Br_2 x = 0,1581	k = 0,1448
4.	A = 0,5 „ Allozimtsäure t = 11,5 B = 0,16368 „ Br_2 x = 0,1580	k 0,3347

Alle Versuche wurden in je 20 ccm Chloroform ausgeführt.

Es geht aus der Tabelle tatsächlich eine sehr starke Abhängigkeit der Konstanten von der Konzentration der nicht lichtabsorbierenden Konponente hervor: eine Vervierfachung der Konzentration des Akzeptors bringt eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit um das fünffache mit sich. Dennoch scheint mir dieser Schluß nur für gleichbleibende Bromkonzentration gültig zu sein. Denn würde die Reaktionsgeschwindigkeit allein von der Konzentration des Akzeptors abhängen, so dürfte eine geringe Veränderung der Brom-

[75]) Ind. chem. Soc. 2, 261—276 (1925).

konzentration, die im Falle einer Verringerung der Konzentration praktisch einer Vergrößerung der Konzentration des Akzeptors gleichkäme, nur einen sehr geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit haben. Ist der Einfluß der lichtempfindlichen Komponente dagegen groß, so muß selbst eine Verringerung ihrer Konzentration um nur 0,04 Millimol einen merkbaren Einfluß auf die Konstante haben. Tabelle XXXVIII soll dies beweisen.

Tabelle XXXXVIII.

Versuch in blauem Licht.

1.	A = 2 Millimol	Allozimtsäure	t = 11,25	
				k = 0,06106
	B = 0,11618 „	Br_2	x = 0,11061	
2.	A = 1,5 „	Allozimtsäure	t = 11,25	
				k = 0,07478
	B = 0,11618 „	Br_2	x = 0,1088	
3.	A = 1,0 „	Allozimtsäure	t = 11,25	
				k = 0,1275
	B = 0,11618 „	Br_2	x = 0,1103	
4.	A = 0,5 „	Allozimtsäure	t = 11,25	
				k = 0,2820
	B = 0,11618 „	Br_2	x = 0,1107	

Alle Versuche wurden in je 20 ccm Chloroform vorgenommen.

Aus Tabelle XXXXVII und XXXXVIII den allgemein gehaltenen Schluß zu ziehen, bei der Allozimtsäure bestehe keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Photoreaktion von der Bromkonzentration, erscheint mir zu weitgehend, da man andererseits ebenso gut mit konstant gehaltener Allozimtsäurekonzentration und steigender Bromkonzentration die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Lichtreaktion von der Konzentration der lichtempfindlichen Komponente beweisen kann, wie aus dem Unterschied zwischen Reihe XXXXVII und XXXXVIII hervorgeht. Will man aus den Tabellen XXXXVII und XXXXVIII Schlüsse ziehen, so kann man meines Erachtens nur sagen:

Bei der Photoreaktion zwischen Brom und Allozimtsäure tritt praktisch eine starke Abhängigkeit der k-Werte von der Konzentration der nicht lichtempfindlichen Komponente ein, wenn diese von vornherein in großem Ueberschuß vorhanden ist. Dieser Umstand kann seine einfache Erklärung in der Annahme finden, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Zahl der nicht erfolgreichen Zusammenstöße sich dauernd erhöhen muß, weil die aktiven Brommolekeln, die im Gleichgewicht zu den nicht aktivierten stehen, in steigender Zahl auf nicht aktivierte Moleküle der Allozimtsäure treffen werden und an diese in nicht erfolgreichem Zusammenstoß ihre Energie abgeben werden. Diese Erklärung, die auf Grund der heute geltenden Anschauungen über die Reaktionskinetik zu geben ist, scheint mir jedoch nicht der Tatsache gerecht zu werden, daß bei

allen Versuchen die Werte für x innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß sind. Nach der hier gegebenen Erklärung müßte ein sehr großer Ueberschuß an der nicht lichtempfindlichen Komponente zu einer Verlangsamung im Bromverbrauch führen können.

Diesem Einwand kann man begegnen, wenn man zur Erklärung die im theoretischen Teil gegebene Arbeitshypothese über den Vorgang der Bromanlagerung zugrunde legt. Nach dieser Hypothese wird die Umsetzung allein durch das Verhältnis von aktivierten zu nicht aktivierten Brommolekeln geregelt. Da nach ihr zwei bis zur Reaktion zusammen wandernde Reaktionsteilnehmer bevorzugt in der Lage sein müssen, Energie aufzunehmen, fällt der Einwand weg, daß eine Erhöhung der nicht lichtempfindlichen Komponente zu einer Verlangsamung des Bromverbrauchs führen müßte.

Hiermit dürfte die scheinbar auffällige Beobachtung, daß die Lichtreaktionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Konzentration der lichtempfindlichen Komponente ist, eine durchaus einfache Erklärung gefunden zu haben.

Etwas anschaulicher werden sich die oben genannten Verhältnisse durch Anführung eines Spezialfalles erläutern lassen:

Der Wert bei 2 in Tabelle 47, k = 0,0864 deckt sich mit den Werten aus Tabelle 45, obwohl hier eine andere Konzentration vorliegt. Ist diese hier 1 : 0,1, so ist sie in Reihe 47 1,5 : 0,16. Das Verhältnis der beiden zueinander beträgt 10 : 1.

Eine nicht allgemein gehaltene Erklärung der aus Reihe 47 und 48 herauszulesenden Tatsachen ergibt, daß in einem bestimmten Konzentrationsbereich gleiche Konzentrationsverhältnisse zwischen Brom und Allozimtsäure (hier 10 : 1) gleiche k-Werte ergeben werden. Setzt man ein solches Verhältnis als Norm, so wird eine Erhöhung der Allozimtsäurekonzentration eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit gegen diese Norm ergeben. Wird dagegen die Menge der Allozimtsäure in diesem Verhältnis verringert, (- Brom erhöht) so wird der Zahlenwert der Konstanten wachsen. Diese Verhältnisse würden sich auf eine Norm beziehen. Allgemein ausgesprochen, würde das im Vorhergehenden Gesagte gelten. Ein anschauliches Bild von der Abhängigkeit ergibt die graphische Darstellung.

Zusammenfassung.

1. Die Tabellen 40 und 41 ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68 ° mit Brom in Chloroform verglichen mit der Geschwindigkeit der Bromaddition an Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133 ° mit Brom in Chloroform unter gleichen Bedingungen eine erheblich schnellere Reaktion zeigt.

2. Durch dieses Ergebnis wurde in Bestätigung früherer Beobachtungen der Beweis erbracht, daß von zwei Isomeren die labile Form eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt als die stabile.

3. Durch 1 wurde der Beweis erbracht, daß man in der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ein Mittel hat, um zu prüfen, ob zwei Formen eines Stoffes isomer oder polymorph sind.

4. Die Lichtreaktion der Allozimtsäure unterscheidet sich in den von mir untersuchten Spektralgebieten in auffälliger Weise von der Lichtreaktion der Zimtsäure 133 ° in den gleichen Spektralbereichen:

a) Ganz allgemein betrachtet, wurde eine erheblich geringere Beschleunigung der Dunkelrekation der Allozimtsäure durch Licht gegenüber der Lichtreaktion der Zimtsäure 133 ° festgestellt. (Bei der 133 ° Säure beträgt z. B. die unter dem Einfluß von gelbem Licht bewirkte Beschleunigung das 40-fache der Dunkelreaktion, bei der Allozimtsäure 68 ° dagegen nur das 5-fache.)

b) In den photochemisch wirksamen Teilen des Bromspektrums (gelb, blau) ist keine ausgesprochene Beschleunigung der Bromanlagerung gegenüber den photochemisch nicht wirksamen (grün) festzustellen.

c) Der bei der Zimtsäure 133 ° in den Konstanten für die gelben, blauen Strahlen gefundene „Gang" ist bei der Allozimtsäure scheinbar so gering, daß er nur bei einer über einen längeren Zeitabschnitt beobachteten Reaktion deutlich werden kann. (Tabelle 45.)

d) Entsprechend der geringeren Einwirkung des farbigen Lichtes ist auch die Reaktion bei komplexem Licht langsamer als die gleiche Reaktion bei der 133 ° Säure.

e) Es wurde gefunden, daß die Summe der Wirkungen farbigen Lichtes gleich der Wirkung komplexen weißen Lichtes ist.

f) In Anknüpfung an eine Bemerkung von Gosh und Purkayestha wurde festgestellt, daß bei starkem Ueberschuß von Allozimtsäure im Reaktionsgemisch bei der Lichtreaktion die Geschwindigkeit der Addition praktisch unabhängig von der lichtempfindlichen Komponente wird. Dieses wurde darauf zurückgeführt, daß bei gleichbleibender Bromkonzentration auch das Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven Brommolekeln gleichbleibt, während der weitere Verlauf im Sinne der im theoretischen Teile gegebenen Arbeitshypothese verläuft.

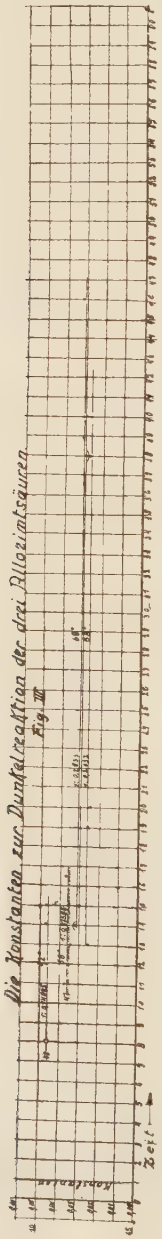
g) Der ruhigere Verlauf der Addition von Brom an Allozimtsäure wurde auf den veränderten Reaktionswert der Doppelbindung (cis) zurückgeführt, wodurch wahrscheinlich einige oder alle Katalysatoren, die bei der trans-Form störend waren, unwirksam wurden.

Erläuterungen zu den graphischen Darstellungen.

Die Ergebnisse des zweiten Teiles kommen ganz oder teilweise in den Figuren I, II, III, IV und V zur Darstellung, in Figur I und II jedoch nur zu Vergleichszwecken. (S. 75/76.)

Aus III geht die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Broms hervor. Hervorzuheben ist der hier nicht wiedergegebene gleichmäßige Bromverbrauch.

Figur III zeigt die Konstanten. Hervorzuheben ist die gute Kon-



Figur III.

stanz und die Abhängigkeit von der Bromkonzentration bei der 68° Säure.

Figur IV beschäftigt sich mit der Lichtreaktion der Allozimtsäure. Es verbrauchte in 15 Stunden an Brom die Säure vom Schmelzpunkt

	133°	= 14,37 %	
	68°	= 55,16 %	des Gesamtbroms
	58°	= 76,68 %	in der Dunkelreaktion
	42°	= 80 %	
rotes Licht	68°	= 80 %	
gelbes „	68°	= 93,87 %	
grünes „	68°	= 93,27 %	
blaues „	68°	= 94,61 %	

Figur IV bringt die dazu gehörigen Konstanten der Lichtreaktion der 68° Säure.

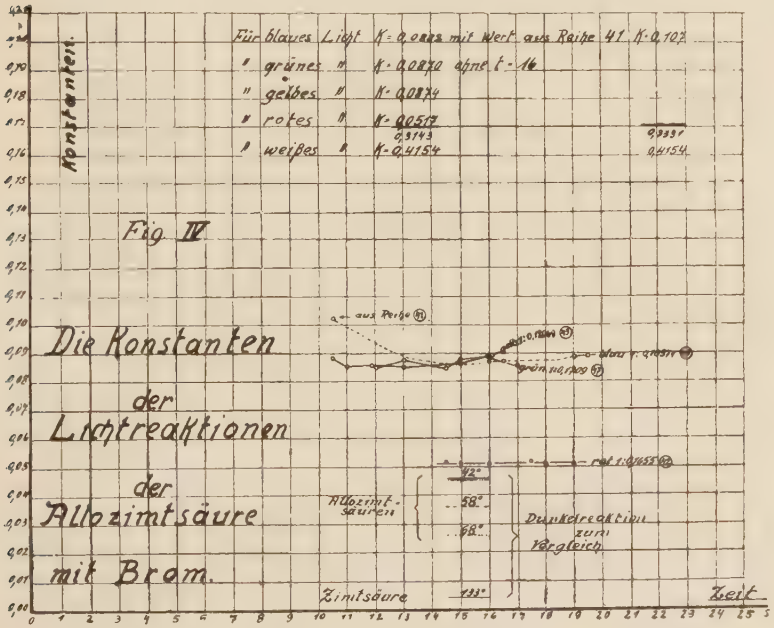
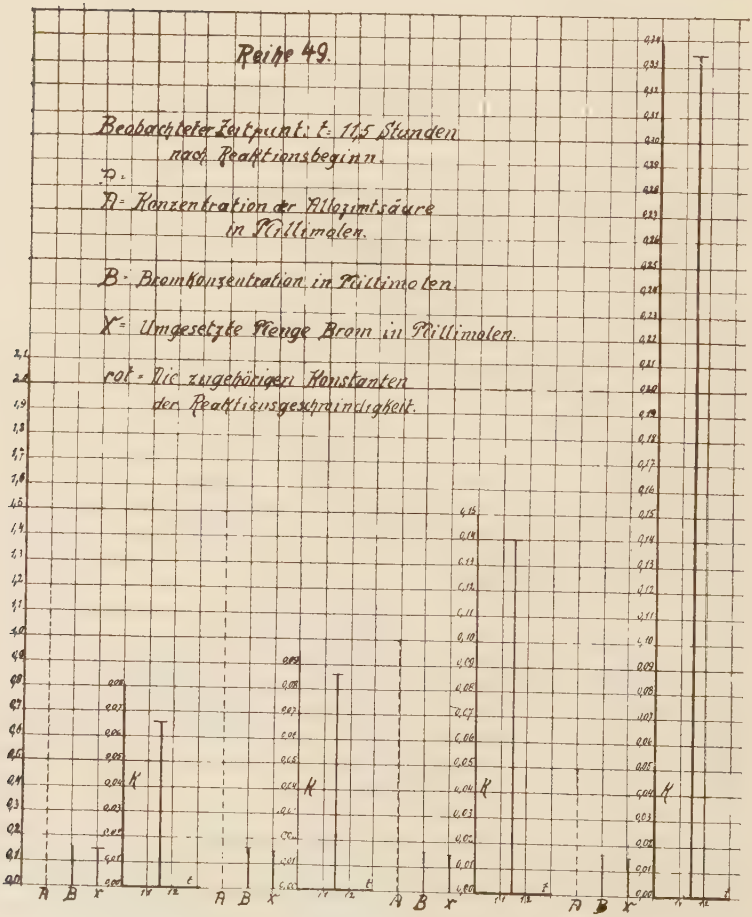


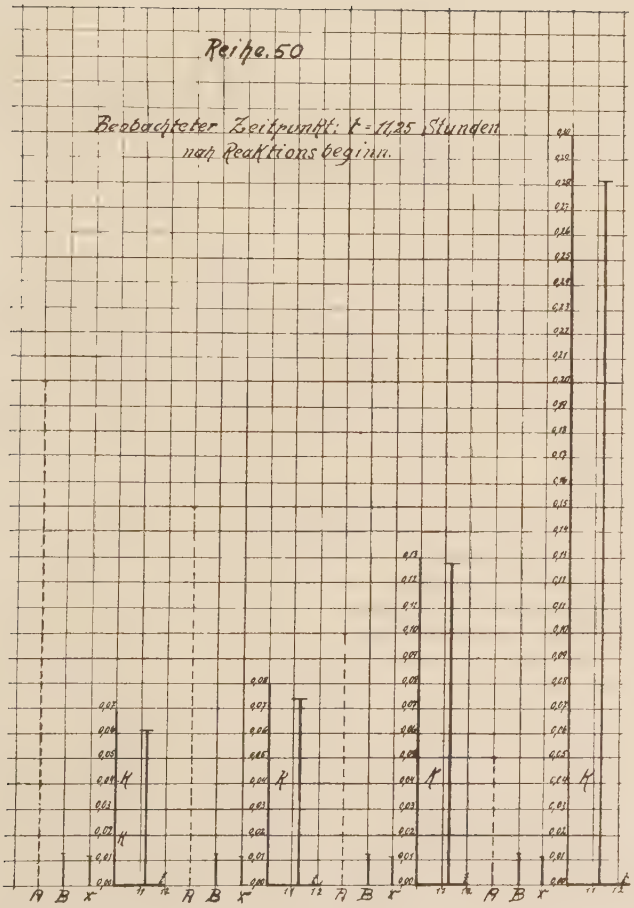
Fig. IV.

Es fällt auf, daß die Konstanten der Farblichtreaktion dicht gedrängt beieinander liegen und ohne „Gang" in geringer Höhe verlaufen. Interessant ist auch die nahe Beziehung der Dunkelreaktion der 42° Säure zur Rotlichtreaktion der 68° Säure. Die Dunkelreaktionen der Allozimtsäure sind zum Vergleich eingetragen.

Figur V zeigt die große Abhängigkeit der Konstanten von der Konzentration der Allozimtsäure einerseits und von der Bromkonzentration andererseits. Eine Verringerung der Bromkonzentration um nur 0,04 Millimol bringt gegen die Reihe 49 die Werte der Reihe 50 hervor.



Figur V a


Reihe. 50
Beobachteter Zeitpunkt: t = 11,25 Stunden
nach Reaktionsbeginn.
A B x
K
t

Figur V b.

Dritter Teil.

Die Addition von Brom an Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 58 °.

Im zweiten Teil dieser Arbeit war gezeigt worden, daß durch die trans-cis-Isomerie eine recht erhebliche Veränderung sowohl im Mechanismus als auch damit in der Geschwindigkeit der Reaktion im System Chloroform, Zimtsäure (Allozimtsäure) Brom bedingt ist. Dieser Unterschied berechtigte zu der Hoffnung, daß die im theoretischen Teil als möglich bewiesenen Isomerien innerhalb der Allozimtsäuren eine Veränderung des Reaktionswertes ergeben muß, der leicht vermittels der verschiedenen Anlagerungsgeschwindigkeit festgestellt werden kann, wenn eine Isomerie unter den drei Allozimtsäuren überhaupt besteht.

Mit anderen Worten, es kann nur in einer etwaigen Verschiedenheit in der Geschwindigkeit der Bromaufnahme ein Mittel gesehen werden, durch welches sich beweisen läßt, ob die drei Allozimtsäuren in Lösung nur eine Form bilden oder ob jede für sich in Lösung ein chemisches Gebilde darstellt.

Die 58° Säure wurde nach dem früher angegebenen Verfahren leicht erhalten. Die erstarrte Schmelze wurde bei möglichstem Lichtausschluß schnell auf einer von mir bis dahin noch nicht benutzten Wage zur Wägung gebracht, wobei vorsichtshalber wieder nur das schwache Licht einer entfernten Lampe zur Durchführung der Ablesungen benutzt wurde. Diese Vorsichtsmaßregel war vielleicht nicht nötig, aber es sollte jeder Zweifel an einer Exaktheit der Versuche unmöglich gemacht werden. Sofort nach der Wägung wurde der Stoff bei gleich schwacher Beleuchtung vorsichtig gelöst und der Dunkelversuch bei rotem Licht angesetzt. Die Bromlösung stand vorher bereit.

Der Versuch hatte folgendes Ergebnis:

Tabelle XXXXIX.

A = 1,10380 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 58°
B = 0,12792 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 11	x = 0,08091	k = 0,0374
t = 12	x = 0,08192	k = 0,0350
t = 13	x = 0,08517	k = 0,0347
t = 15	x = 0,09345	k = 0,0362
t = 16,5	x = 0,09807	k = 0,0373
	Mittel	k = 0,0361

Die gute Konstanz innerhalb der Reihe macht die Annahme von Zufallswerten sehr unwahrscheinlich. Umsomehr, als es die große Vorsicht beim Ansetzen der Versuche unmöglich machte, daß durch Lichteinfluß etwa eine Umlagerung der Säure oder gar die Bildung eines Katalysators infolge Lichteinwirkung auf die Bromlösung oder auf das Reaktionsgemisch in Frage kommen konnte. Da auch die Bromlösung

mit aller Vorsicht frisch hergestellt worden war, konnte auch hier nicht der bei alten Bromlösungen gebildete Katalysator, der bei der 133° Säure beobachtet wurde, entstanden sein.

Durch diese Messung ist demnach der Beweis erbracht, daß die Säure vom Schmelzpunkt 68° und die Säure vom Schmelzpunkt 58° nicht im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen können, sondern daß sie durchaus zwei in Lösung beständige, chemisch verschiedene Stoffe sind, die nach den heute geltenden Definitionen zueinander im Verhältnis der Isomerie stehen.

Die Geschwindigkeit der Addition von Brom an Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 42°.

Die Säure vom Schmelzpunkt 42° wurde nach einigen Schwierigkeiten in der früher angegebenen Weise erhalten. Es lag mir daran, auch bei der Bromierung dieses sehr labilen Stoffes durchaus keinen Zufallswert zu erhalten. Deshalb ging ich bei der 42° Säure ebenso wie bei dem vorigen Versuch mit übertriebener Vorsicht und Sorgfalt zu Werke.

Von der eben erstarrten Schmelze wurde, jedes Schaben vermeidend, nur gerade soviel Substanz vom Rande her abgenommen, daß damit zwei Schmelzpunkte genommen werden konnten. Diese wurden übereinstimmend zu 42° gefunden. Das Rohr mit der 42° Säure wurde darauf sofort auf einer von mir bis dahin noch nicht benutzten Wage zur Wägung gebracht, darauf umgehend vorsichtig in Chloroform gelöst und darauf der Versuch mit der üblichen Vorsicht angesetzt. Bei allen Handgriffen wurde die Raumbeleuchtung so schwach gehalten, daß ein Arbeiten noch eben möglich war.

Da die Beobachtung an der 133°, 68° und 58° Säure die Vermutung nicht ausschloß, daß die 42° Säure eine noch höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die vorher genannten aufweisen könnte, so wäre es an der Ordnung gewesen, für diesen Versuch eine geringere Bromkonzentration anzuwenden, um einen Trugschluß auszuschließen, da eine geringe Bromkonzentration nach den von mir gemachten Erfahrungen eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft. Hatte die 42° Säure die gleiche Lösung wie die 58° Säure, so hätte sich eine geringere Geschwindigkeit als die in Reihe 47 gemessene einstellen müssen. Wäre die Lösung der 42° Säure die gleiche wie die der 68° Säure, so wäre die Geschwindigkeit ebenfalls geringer als bei dieser Säure gewesen. War sie jedoch verschieden von allen beiden Lösungen, so mußte erwartet werden, daß die Geschwindigkeit infolge des höheren Energiegehaltes der 42° Säure mindestens ebenso groß wie bei der 58° Säure sein würde.

Mein Vertrauen auf die Sicherheit meines Arbeitsverfahrens war aber so groß, daß ich bei der 42° Säure die gleiche Konzentration anwendete. Die so erhaltenen Werte ließen sich dann besser vergleichen.

Die Auswertung der Versuchsreihe ergab folgendes Bild:

Tabelle I.

Versuch im Dunkeln.
A = 1,0766 Millimol Allozimtsäure vom Fp. 42°
B = 0,14085 „ Br_2
20 ccm Chloroform

t = 8	x = 0,08277	k = 0,0467
t = 12	x = 0,10230	k = 0,0462
t = 13	x = 0,10606	k = 0,0462
t = 14	x = 0,11045	k = 0,0472
t = 15	x = 0,11330	k = 0,0470
	Mittel k =	0,0466

Die Konstanz innerhalb dieser Versuchsreihe ist ebenfalls, so gut, daß auch bei diesen Werten ein Zufall ausgeschlossen erscheint, da dieser sich mit unwahrscheinlicher Gleichmäßigkeit über alle fünf Versuche erstrecken müßte. Ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuche gilt auch hier, daß katalytische Wirkungen kaum in Frage komen können.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit weder gleich der Dunkelreaktion der 68° Säure noch der 58° Säure ist, sondern schneller als diese verläuft, so muß aus diesem Versuch geschlossen werden:

Die Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 42° ist in Lösung ein durchaus beständiges, selbständiges chemisches Gebilde, welches nicht im Verhältnis der Polymorphie zu einer der beiden anderen Allozimtsäuren steht, sondern als chemisch selbständiges, nach der geltenden Definition isomeres Gebilde zur Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68° betrachtet werden muß.

Zusammenfassung.

Die Unsicherheit in der Frage, ob die Allozimtsäuren isomer oder polymorph seien, wurde durch folgende Ergebnisse geklärt.

1. Es wurde mit Hilfe der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bewiesen, daß die Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 58° schneller Brom addiert als die 68° Säure und damit bewiesen, daß sie nach der heute geltenden Definition der Begriffe „Polymorphie" und „Isomerie" als eine isomere Form der 68° Säure zu betrachten ist.

2. Mit Hilfe der zeitlichen und rechnerischen Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bewiesen, daß die 42° Allozimtsäure schneller Brom aufnimmt als die 68° und 58° Säure und damit festgestellt, daß diese Säure nicht eine polymorphe Form einer der beiden anderen Allozimtsäuren ist, sondern als chemisch selbständige isomere Form der 68° Säure betrachtet werden muß.

3. Aus der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Labilität von der 68° ⟶ 58° ⟶ 42° Säure nicht sprunghaft sondern gleichmäßig zunimmt, darf mit der nötigen Vorsicht

gefolgert werden, daß die Isomerie der 3-Säuren, die auf dem Komplex

beruhen muß, wohl kaum auf eine Ringbildung von = O nach dem Benzolkern durch gerichtete Absättigung der Restvalenzen vom Sauerstoff nach o—m—p erfolgen wird (Weygand u. Matthes), da die Absättigung nach p in Form einer Ringbildung die Restkraftfelder des Benzolkernes schneiden müßte, mithin einen geringeren Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen könnte. Der gleichmäßige Anstieg in der Reaktionsgeschwindigkeit läßt vielmehr durchaus die Möglichkeit zu, daß die Absättigung der Restkraftfelder in allen Formen sehr wenig verschieden gerichtet ist, daß diese Richtung aber auf drei Energieniveaus zu stabilen Formen führen kann und dadurch der Reaktionswert der doppelten Bindung gleichmäßig beeinflußt wird.

Bei dem eben genannten Schluß, den das Experiment zuläßt, muß darauf hingewiesen werden, daß die Behauptung, die drei Allozimtsäuren seien nicht „polymorph" sondern „isomer", eine Einschränkung gemacht werden muß.

Die heute geltende Definition des Begriffes Polymorphie bedingt, daß der in verschiedenen Formen mit verschiedenem Energiegehalt kristallisierende Stoff beim Auflösen seine Energie als Lösungswärme abgibt und eine einzige Lösung für alle Kristalle besitzt.

Ebenso verlangt die heutige Auslegung des Begriffes Isomerie, daß die isomeren Stoffe zwar ihre Eigenschaften und ihren Energiegehalt in der gelösten Form behalten, dann aber, daß die „isomeren" Formen eine Verschiedenheit in ihrer Atomgruppierung besitzen.

Die hier untersuchten Allozimtsäuren stellen ein Zwischenglied dar, das von keinem der beiden Begriffe richtig gefaßt wird. Da jedoch Stoffe der eben genannten Art in der organischen Chemie bisher nur selten sind, so ist es überflüssig, für die Zwischenglieder einen neuen Begriff zu bilden. Aus diesem Grunde nenne ich die drei Allozimtsäuren, da sie drei verschiedene Lösungen bilden, nicht „polymorph", sondern

„isomer".

Aus den Ergebnissen des zweiten und dritten Teils ergibt sich, daß der Beweis erbracht worden ist, daß mit Hilfe der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit kleine Veränderungen im Molekül mit Sicherheit nachgewiesen werden können, wenn der chemische Vorgang genügend klargestellt ist und bei der Ausführung des Experiments die nötige Vorsicht beobachtet wird.

Erläuterungen zu den graphischen Darstellungen des dritten Teils.

Die Allozimtsäuren vom Schmelzpunkt 58° und 42° kommen auf folgenden Figuren zur Darstellung:

In Figur I und II zu Vergleichszwecken. (S. 75/76.)

Eine ausführliche Darstellung erfolgt in Figur III Seite 87.

Figur III zeigt die hierher gehörenden Konstanten. Es zeigt sich deutlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration für die 68° Säure. Es ergibt sch aus der Figur III, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der labilen 58° und 42° Säuren erheblich größer sei, obwohl ihre Konzentration gegen die 68° Säure geringer ist.

Figur III zeigt ferner die gute Konstanz und das Fehlen einer „Induktionsperiode", die bei der 133° Säure beobachtet wurde.

Lebenslauf.

Kurt Pukall wurde am 2. September 1896 als Sohn des Kgl. Gewerbeschulrats und Fachschuldirektors Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Wilhelm Pukall und seiner Gemahlin Emma, geb. Krahn, geboren. Er besuchte das Kgl. hum. Gymnasium zu Bunzlau und das Städt. hum. Gymnasium zu Liegnitz, trat 1915 in den Heeresdienst, wurde Ende 1916 aktiver Offizier und erhielt Ende 1919 nach Rückkehr aus Kriegsgefangenschaft den nachgesuchten Abschied. In den Jahren 1920 bis 1927 studierte er an der Universität Breslau Chemie und Naturwissenschaften. Seine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Jul. Meyer, Koenigs, Herz, Arndt, H. Biltz, Neumann, Milch, Cloos,, Soergel, Beutell, Valeton, v. Bubnoff, Sachs, Lummer, Ladenburg, Buchwald, Volz, E. Obst, Laubert, Hesse, G. Obst, Baumgarten und Privatdozent Dr. Bederke.

Vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung von Prof. Dr. Jul. Meyer durch. Ihm, meinem verehrten Lehrer, bin ich ganz besonders für seine vielfachen Anregungen und die Förderung, die ich durch ihn erhielt, zu aufrichtigstem und bleibendem Dank verpflichtet.